

BERICHTE
aus dem
INSTITUT FÜR MEERESKUNDE
an der
CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT KIEL

Nr. 290

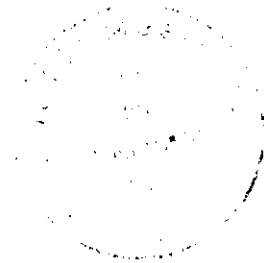
Alkenone in sedimentierenden Partikeln
im Nordostatlantik:
Regionale und saisonale Variabilität

Alkenones in sinking particles
in the north east atlantic:
Regional and seasonal variations

von

Dirk Sanders

Februar 1997



DOI 10.3289/IFMLBER_290

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden durch:

Institut für Meereskunde
Abteilung Chemie
Düsternbrooker Weg 20
D-24105 Kiel

ISSN 0341 - 8561

Abstract

Alkenones ($C_{37,2}$ and $C_{37,3}$) biosynthesized by prymnesiophyte algae were quantified in sinking particles. The samples were collected during a one- to three-years sediment trap time series investigation from three sites along a 20°W offshore transect (33° to 53°N). At each station, two traps were deployed in different depth below 1000 m.

Integrated annual alkenone fluxes through 2000 m depth varied between 100 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{y}$ (47°N and 53°N) and 500 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{y}$ (33°N). Fluxes were lowest in the fall to early winter period reaching values less than about 10 $\text{ng}/\text{m}^2\text{d}$ and highest in April/May (47°N and 53°N) and February (33°N), respectively, with pronounced maxima up to 4000-8000 $\text{ng}/\text{m}^2\text{d}$. The large blooms of alkenone-producing algae took place about two months before the determination in sinking particles of the deep ocean, as been shown by the results of $U^{k_{37}}$ -investigations.

Alkenone contents of sinking particles differ in the range of more than 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ dry weight during a descending bloom of *Emiliana huxleyi* and only 1 ‰ of this value in late winter period at 53°N. As expected the correlation with calciumcarbonate content is poor caused by the amount of foraminifera in sinking particles. Indeed, alkenone-producers were only minor contributors to the annual vertical flux of calcit. Nevertheless they had increased importance for vertical calcit transport after their large blooms in late winter and early spring, respectively. The degradation of alkenone content with depth in trapped particles varied from 15 to 30 % for a vertical distance of about 2000 m. The grade of remineralization seems to be quite low compared to polar compounds like amino acids. Nevertheless, only 1-3 % of the alkenone content found in sinking particles about 1000 m above the sea floor was found in surface sediments below the traps.

Alkenone unsaturation patterns were defined by measurement of $U^{k_{37}}$ in all samples collected in the sediment trap time series. Annually integrated values ranged from 0,32 (53°N) via 0,44 (47°N) to 0,65 (33°N) and differed very low from $U^{k_{37}}$ found in surface sediments on identic positions. Increasing $U^{k_{37}}$ -values from north to south were expected because of increasing sea surface temperatures. The annual $U^{k_{37}}$ was dominated by the season of high alkenone fluxes. The seasonal pattern of $U^{k_{37}}$ at each station was consistant to the seasonal pattern of water temperature in the photic zone (Levitus, 1982), considering a two-month-delay concerning the minima in spring. During these two months, sinkable particles are formed from single organisms in the upper zone and reach the sediment trap by gravitation. The sinking velocity is higher than 150 m/d. The best fit between determined $U^{k_{37}}$ and Levitus-temperatures of the photic zone was established by Brassell (1993).

At nearly each location a depth-comparision of the gained results (alkenone fluxes, alkenone contents and $U^{k_{37}}$) show significant correlation. Pronounced events observed in the upper sediment trap also appeared one or two kilometers deeper, what can be considered as a hint for "vertical" flux below the thermocline.

Considering the very slight seasonal variation of $U^{k_{37}}$, much attention was paid on analytical technique for getting access to seasonal differences. Therefor each sample was cleaned-up by HPLC very carefully in order to seperate alkenones completely from disturbing alkenoates. After this procedure, the alkenones were quantified by GC-FID using checked standard compounds.

- Inhaltsverzeichnis -

Seite

1.	Einleitung	1
1.1.	Ziel der Arbeit	2
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1.	Biomarker	3
2.1.1.	Alkenone	4
2.1.1.1.	Rekonstruktion der Paläotemperatur	5
2.1.1.2.	Bedeutung alkenonproduzierender Coccolithophoriden für das ozeanische Karbonatsystem	8
3.	Material und Methoden	11
3.1.	Probenahme	11
3.1.1.	Probenahmegebiet	11
3.1.2.	Sinkstofffallen zur Beprobung sedimentierender Partikel	14
3.1.2.1.	Die "Kiel Sediment Trap"	15
3.1.2.2.	Vorbereitung der Sinkstofffallen	16
3.1.2.3.	Verankerung der vorbereiteten Sinkstofffallen	20
3.1.3.	Multicorer zur Sedimentbeprobung	21
3.2.	Probenaufarbeitung	21
3.2.1.	Aufarbeitung von Sinkstoffproben	22
3.2.2.	Aufarbeitung von Sedimentproben	24
3.2.3.	Probenextraktion	24
3.3.	Chromatographie und Detektion	25
3.3.1.	HPLC-Vortrennung	26
3.3.2.	Identifizierung und Quantifizierung durch GC-FID	31
4.	Ergebnisse	34
4.1.	Alkenonflüsse	34
4.1.1.	Station L1	35
4.1.2.	Station L2	39
4.1.3.	Station L3	43
4.2.	Alkenongehalte	46
4.2.1.	Station L1	46
4.2.2.	Station L2	50
4.2.3.	Station L3	54

	<u>Seite</u>
4.3. U^k_{37} / Alkenonverhältnisse	58
4.3.1. Station L1	59
4.3.2. Station L2	62
4.3.3. Station L3	65
4.4. Sediment	68
4.4.1. Station L1	68
4.4.2. Station L2	70
4.4.3. Station L3	71
5. Diskussion	73
5.1. Regionaler Vergleich	73
5.1.1. Alkenonfluß	73
5.1.2. Alkenongehalt	77
5.1.2.1. Anteil der alkenonproduzierenden Coccolithophoriden am Kalziumkarbonatgehalt der Sinkstoffe	78
5.1.3. U^k_{37} - Index	81
5.1.3.1. Blüteereignisse und Dauer bis zu deren Sedimentation	81
5.1.3.2. Bestimmung des aktuell "sedimentierenden U^k_{37} - Indizes"	84
5.1.3.3. Temperatur-Kalibrierungen	85
5.2. Abhängigkeit des Massenflusses von der Beprobungstiefe	87
5.3. Sinkgeschwindigkeit alkenontragender Partikel	91
5.4. Bewertung der Datenqualität	91
6. Zusammenfassung	92
7. Literaturverzeichnis	94
8. Anhang: Verwendete Chemikalien und Geräte	
A Chemikalien	I
B Gase	I
C Laborgeräte	I
D Verankerung	II

Abbildungsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Abb. 1: Vergleich der U^{k}_{3} -Indizes aus Sedimentextrakten mit den $\delta^{18}O$ -Werten aus Kalkschalen planktischer (<i>G. sacculifer</i> und <i>G. ruber</i>) und benthischer (<i>C. wuellerstorfi</i>) Foraminiferenarten der oberen 8 m (≈ 500000 Jahre) eines vor Nordwestafrika gewonnenen Sedimentkernes (Brassell et al., 1986)	7
Abb. 2: Probenahmegebiet mit Langzeitstationen L1, L2 und L3	12
Abb. 3: Schematische Zeichnung der "Kiel Sediment Trap"	15
Abb. 4: Programmierungsprotokoll der "Kiel Sediment Trap"	19
Abb. 5: Schematischer Verankerungsaufbau	20
Abb. 6: Allgemeine Aufarbeitung der Sinkstoffproben	23
Abb. 7: GC-FID-Chromatogramm eines Prozedur-Blanks (Extraktion, HPLC und FID) unter Zugabe eines internen Standards ($C_{36}H_{74}$)	25
Abb. 8: GC-FID-Chromatogramme a) des Gesamtextraktes und b) der die Alkenone enthaltenen Fraktion nach der HPLC-Vortrennung	27
Abb. 9: Ausschnitte aus GC-FID-Chromatogrammen a) des Gesamtextraktes und b) der die Alkenone enthaltenen Fraktion nach der HPLC-Vortrennung	28
Abb. 10: Basisch katalysierte Aldol-Addition mit anschließender Kondensation	28
Abb. 11: Für die HPLC-Vortrennung verwendetes dreistufiges Eluentensystem	30
Abb. 12: a) Zur Gaschromatographie verwendete Apparatur mit b) FID-Detektor	31
Abb. 13: GC-FID-Chromatogramm eines Alkenonstandards ($C_{37,2}$ und $C_{37,3}$) mit $C_{36}H_{74}$ als internem Standard	33
Abb. 14: Die Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse in a) 1000 m und b) 2200 m Tiefe sowie c) die Alkenonflüsse in beiden Tiefen von September 1993 bis Juni 1995 bei L3	36
Abb. 15: Prozentuale Differenz zwischen den in 2200 m und 1000 m Tiefe im Gesamtzeitraum von September 1993 bis Juni 1995 registrierten Massen-, Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenonflüssen bei L3	37
Abb. 16: Der a) Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Fluß sowie b) der Alkenonfluß in 2000 m Tiefe von Juni 1992 bis Juni 1995 bei L2	39
Abb. 17: Die Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse in a) 2000 m und b) 3500 m Tiefe sowie c) die Alkenonflüsse in beiden Tiefen von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2	41
Abb. 18: Prozentuale Differenz zwischen den in 3500 m und 2000 m Tiefe im Gesamtzeitraum von Juni 1992 bis Mai 1993 registrierten Massen-, Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenonflüssen bei L2	42
Abb. 19: Die Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse in a) 2000 m und b) 4000 m Tiefe sowie c) die Alkenonflüsse in beiden Tiefen von September 1993 bis September 1994 bei L1	44

Abb. 20:	Prozentuale Differenz zwischen den in 4000 m und 2000 m Tiefe im Gesamtzeitraum von September 1993 bis September 1994 registrierten Massen-, Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenonflüssen bei L1	45
Abb. 21:	Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 1000 m und 2200 m Tiefe von September 1993 bis Juni 1995 bei L3	46
Abb. 22:	Alkenon- und Kalziumkarbonatgehalte in den Sinkstoffen aus a) 1000 m und b) 2200 m Tiefe von September 1993 bis Juni 1995 bei L3	48
Abb. 23:	Korrelation zwischen Alkenon- und Kalziumkarbonatgehalten der aus 1000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffe bei L3	49
Abb. 24:	Alkenon- und POC-Gehalte in den Sinkstoffen aus 2200 m Tiefe von September 1993 bis Juni 1995 bei L3	49
Abb. 25:	Prozentuale Differenz zwischen den in 2200 m und 1000 m Tiefe registrierten Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenongehalten in den dort von September 1993 bis Juni 1995 insgesamt gewonnenen Sinkstoffen bei L3	50
Abb. 26:	Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 2000 m Tiefe von Juni 1992 bis Juni 1995 bei L2	50
Abb. 27:	Gesamtchlorophyll- und POC-Gehalte in den Sinkstoffen aus 2000 m Tiefe von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2	52
Abb. 28:	Alkenon- und Gesamtchlorophyllgehalte in den Sinkstoffen von Juni 1992 bis Mai 1993 aus 2000 m Tiefe bei L2	52
Abb. 29:	Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 2000 m und 3500 m Tiefe von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2	53
Abb. 30:	Prozentuale Differenz zwischen den in 3500 m und 2000 m Tiefe registrierten Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenongehalten in den dort von Juni 1992 bis Mai 1993 insgesamt gewonnenen Sinkstoffen bei L2	53
Abb. 31:	Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 2000 und 4000 m Tiefe von September 1993 bis September 1994 bei L1	54
Abb. 32:	Zusammenhang zwischen den in 4000 m Tiefe registrierten Alkenonflüssen und -gehalten bei L1	55
Abb. 33:	Prozentuale Differenz zwischen den in 4000 m und 2000 m Tiefe registrierten Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenongehalten in den dort von September 1993 bis September 1994 insgesamt gewonnenen Sinkstoffen bei L1	56
Abb. 34:	Gesamtchlorophyll-Gehalte in Sinkstoffen aus 2000 m und 4000 m Tiefe von September 1993 bis September 1994 bei L1	56
Abb. 35:	Zusammenhang zwischen Alkenon- und Gesamtchlorophyll-Gehalt in den sedimentierten Partikeln von September 1993 bis September 1994 bei L1	57
Abb. 36:	U^k_{37} -Indizes in Sinkstoffen aus 1000 und 2200 m Tiefe verglichen mit der Wassertemperatur in 50 m Tiefe (Levitus, 1982) von September 1993 bis Juni 1995 bei L3	60

Abb. 37:	Korrelation der U^k_{37} -Indizes der im identischen Fangintervall gewonnenen Sinkstoffproben aus 1000 m und 2200 m Tiefe für den Zeitraum von a) September 1993 - April 1994 und b) April 1994 - Juni 1995 bei L3	61
Abb. 38:	U^k_{37} -Indizes in Sinkstoffen aus 2000 m Tiefe verglichen mit der Wassertemperatur in 20 m Tiefe (Levitus, 1982) von Juni 1992 bis Juni 1995 bei L2	62
Abb. 39:	Korrelation der U^k_{37} -Indizes der im identischen Fangintervall gewonnenen Sinkstoffproben aus 2000 m und 3500 m Tiefe für den Zeitraum von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2	64
Abb. 40:	U^k_{37} -Indizes in Sinkstoffen aus 2000 m und 4000 m Tiefe verglichen mit der Wassertemperatur in 20 m Tiefe (Levitus, 1982) von September 1993 bis September 1994 bei L1	65
Abb. 41:	Korrelation der U^k_{37} -Indizes der im identischen Fangintervall gewonnenen Sinkstoffproben aus 2000 m und 4000 m Tiefe für den Zeitraum von September 1993 bis September 1994 bei L1	67
Abb. 42:	Mittlere Alkenongehalte für drei Tiefenbereiche im Sediment bei L3	68
Abb. 43:	Mittlere U^k_{37} -Indizes für drei Tiefenbereiche im Sediment bei L3	69
Abb. 44:	Mittlere Alkenongehalte für sechs Tiefenbereiche im Sediment bei L2	70
Abb. 45:	Mittlere U^k_{37} -Indizes für sechs Tiefenbereiche im Sediment bei L2	71
Abb. 46:	Mittlere Alkenongehalte für fünf Tiefenbereiche im Sediment bei L1	71
Abb. 47:	Mittlere U^k_{37} -Indizes für fünf Tiefenbereiche im Sediment bei L1	72
Abb. 48:	Regionaler Vergleich des in Sinkstoffen auf <i>Emiliana huxleyi</i> entfallenden Kalzitgehaltes: a) Mittelwert und b) Maximalwert aus den während des jeweiligen Verankerungszeitraumes insgesamt gewonnenen Proben	80
Abb. 49:	Wertebereiche der auf den Stationen L1, L2 und L3 aus den Sinkstoffen erhaltenen U^k_{37} -Indizes	81
Abb. 50:	Zeitliche Verschiebung (Abstandspfeile) der Minima in den saisonalen Verläufen der U^k_{37} -Indizes und Levitus-Temperaturen bei L3	82
Abb. 51:	Differenz ($\text{Massenfluß}_{\text{tief}} - \text{Massenfluß}_{\text{hoch}}$) der Massenflüsse zwischen der bodennäheren und der darüber positionierten Sinkstoffalle bei L1-L3	87
Abb. 52:	Veränderung des Oberflächeneinzugsgebietes der bei L1 verankerten Sinkstoffallen in 2000 und 4000 m Tiefe durch Verdriftung der Partikel bei Annahme einer für die gesamte Wassersäule richtungskonstanten Strömungsgeschwindigkeit von 5 cm/s	88
Abb. 53:	Zeitlich aufgelöste Differenz ($\text{Massenfluß}_{\text{tief}} - \text{Massenfluß}_{\text{hoch}}$) der Massenflüsse zwischen der bodennäheren und der darüber positionierten Sinkstoffalle vom 11.08.94-15.6.95 bei L3	89
Abb. 54:	Wahrscheinliche Fangsituation vom 6. April bis 1. Juni 1995 bei L3	90

Tabellenverzeichnis

	<u>Seite</u>
Tab. 1: Biomarker in Tiefseesedimenten	3
Tab. 2: Abkürzung und IUPAC-Bezeichnung der "Alkenone"	4
Tab. 3: Teilnahme an Expeditionen	11
Tab. 4: Verankerungspositionen mit klimatischer Einordnung, abgeschätzter Primärproduktion und abgeschätzter maximaler Durchmischungstiefe	12
Tab. 5: Häufig verwendete Vergiftungs-Chemikalien (Lee et al., 1992)	18
Tab. 6: Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgearbeiteten Proben	22
Tab. 7: HPLC-Konfiguration	29
Tab. 8: Schneiden der HPLC-Fraktionen	30
Tab. 9: Alkenonflüsse auf Station L3 in 1000 m und 2200 m Tiefe	37
Tab. 10: Alkenonflüsse auf Station L2 in 2000 m Tiefe	40
Tab. 11: Alkenonflüsse auf Station L2 in 3500 m Tiefe	42
Tab. 12: Alkenonflüsse auf Station L2 in 1000 m Tiefe	42
Tab. 13: Alkenonflüsse auf Station L1 in 2000 m und 4000 m Tiefe	43
Tab. 14: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L3 in 1000 m und 2200 m Tiefe	47
Tab. 15: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L2 in 2000 m Tiefe	51
Tab. 16: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L2 in 3500 m Tiefe	54
Tab. 17: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L2 in 1000 m Tiefe	54
Tab. 18: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L1 in 2000 m und 4000 m Tiefe	55
Tab. 19: U^{k}_{37} - Indizes in Sinkstoffen auf Station L3 in 1000 m und 2200 m Tiefe	59
Tab. 20: U^{k}_{37} - Indizes in Sinkstoffen auf Station L2 in 2000 m Tiefe	63
Tab. 21: U^{k}_{37} - Indizes in Sinkstoffen auf Station L1 in 2000 m und 4000 m Tiefe	66
Tab. 22: Alkenongehalte und U^{k}_{37} - Indizes im Sediment (Tiefenintervalle) auf Station L3	69
Tab. 23: Alkenongehalte und U^{k}_{37} - Indizes im Sediment (Tiefenintervalle) auf Station L2	70
Tab. 24: Alkenongehalte und U^{k}_{37} - Indizes im Sediment (Tiefenintervalle) auf Station L1	71
Tab. 25: Jahresmassenflüsse in verschiedenen Tiefen auf den Stationen L1-L3	74
Tab. 26: Jahresalkenonflüsse in verschiedenen Tiefen auf den Stationen L1-L3	75
Tab. 27: Zeiträume kurzzeitig erheblich erhöhter Alkenonflüsse auf den Stationen L1-L3	75
Tab. 28: Alkenongehalte der insgesamt gewonnenen Sinkstoffe und maximale (in Klammern) Alkenongehalte in Sinkstoffen auf den Stationen L1-L3	77
Tab. 29: Vergleich der Alkenongehalte von Sinkstoffen und Oberflächensediment auf den Stationen L1-L3	78
Tab. 30: Kalzifizierende Planktongruppen im Nordostatlantik	78
Tab. 31: Zellulärer C_{37} -Alkenongehalt von <i>Emiliana huxleyi</i>	79
Tab. 32: a) Saisonale Lage der nach Levitus (1982) erwarteten jährlichen Tiefsttemperatur in der euphotischen Zone sowie b) die Probenahmeintervalle mit dem für das jeweilige Verankerungsjahr kleinsten U^{k}_{37} - Index auf den Stationen L1-L3	82
Tab. 33: Blütebeginn alkenonproduzierender Coccolithophoriden auf den Stationen L1-L3	83

	<u>Seite</u>
Tab. 34: $U^k_{3,}$ - Indizes in den während des jeweiligen Beprobungszeitraums insgesamt sedimentierenden Sinkstoffen auf den Stationen L1-L3	85
Tab. 35: Nach diversen Kalibrierungen ($U^k_{3,}=a+bT$) aus den minimalen (-) und maximalen (+) $U^k_{3,}$ - Indizes berechenbare Höchst(+)- und Tiefst(-)-Temperaturen [°C] in der euphotischen Zone auf den Stationen L1-L3	86

1. Einleitung

Aufgrund der befürchteten globalen Temperaturzunahme mit den zu erwartenden Folgen für das Leben auf der Erde ist die wegweisende Bewertung des in der Atmosphäre ansteigenden Kohlendioxidgehaltes zu einem wichtigen politischen Anliegen geworden. Es ist daher eine Vielzahl international koordinierter Forschungsvorhaben initiiert worden, die insbesondere zu einem besseren Verständnis um den globalen Kohlenstoffkreislauf führen sollen. Eines dieser auf interdisziplinäre Zusammenarbeit praktisch sämtlicher Naturwissenschaften beruhenden Großprojekte ist *JGOFs* (*Joint Global Ocean Flux Study*). Diese 1991 begonnene Studie hat zum Ziel, die im Ozean stattfindenden Kohlenstoffflüsse zu quantifizieren und u.a. über Modellrechnungen den Einfluß anthropogener Aktivitäten - dazu gehört z.B. das Einbringen fossilen Kohlenstoffs durch die Nutzung von Erdöl oder Steinkohle als Energieträger - auf diese Prozesse abzuschätzen.

Die frühgeschichtlich aus Vulkanen ausgestoßenen riesigen Mengen Kohlendioxid sind fast quantitativ - nämlich zu ca. 99,5 % - als Kalzium- oder Magnesiumkarbonat in den Ozeansedimenten abgelagert und so dem Kontakt mit der Atmosphäre langfristig entzogen worden. Die verbleibenden 0,5 %, entsprechend ca. 42500 Gt Kohlenstoff, verteilen sich nach Siegenthaler und Sarmiento (1993) auf die Atmosphäre (2 %), die Kontinente (5 %) und das mit Abstand größte am Kreislauf beteiligte Reservoir, den Weltozean (93 %). Die zwischen diesen drei Bereichen stattfindenden Austauschprozesse regulieren den Kohlenstoffdioxidgehalt in der Atmosphäre. *JGOFs* befaßt sich u.a. mit dem Kohlendioxidaustausch an der Grenzfläche Ozean/Atmosphäre durch Untersuchung und Bilanzierung der im Ozean intern erfolgenden Prozesse. Diese bestimmen den Partialdruck des Kohlendioxids im Oberflächenwasser und die für den Austausch entscheidende Differenz zum Partialdruck des Kohlendioxids in der Atmosphäre.

Für den Kohlenstofftransport im Ozean sind zwei Mechanismen verantwortlich. Die hohe spezifische Dichte des Oberflächenwassers führt in hohen Breiten zur Bildung von Tiefenwasser, was als *physikalische Pumpe* für die Durchmischung des Weltozeans beschrieben wird. Mit den Wassermassen wird der darin gelöste Kohlenstoff auf diese Weise durch den Weltozean "gepumpt". Unter der *biologischen Pumpe* hingegen versteht man die Sedimentation von biosynthetisiertem Kalziumkarbonat. Der vertikale Kohlenstofftransport aus der euphotischen

Zone in die Tiefsee kommt hier durch das Absinken abgestorbener Blüten kalzifizierender - d.h. kalkbildender - Phyto- oder Zooplanktonarten zustande.

1.1. Ziel der Arbeit

Die wesentliche Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es, das Detailwissen um das Funktionieren der *biologischen Pumpe* im Nordostatlantik zu vertiefen. Kalzifizierendes Plankton, dem u.a. die Coccolithophoriden angehören, ist verantwortlich für die biogene Karbonatbildung in der euphotischen Zone. Mit verankerten Sinkstoffallen auf drei für die verschiedenen Regionen des Nordostatlantik zwischen 30°N und 60°N repräsentativen Positionen (Kap. 3.1.1.) werden die dort sedimentierenden Partikel in verschiedenen Tiefen unterhalb 1000 m beprobt. Die Quantifizierung der Sedimentation der für *Emiliania huxleyi* - im Nordostatlantik die dominierende Coccolithophoridenart (Holligan et al., 1993) - spezifischen Alkenone kann zur Klärung folgender Fragen beitragen:

- Wann findet das Blütenwachstum von *Emiliania huxleyi* und ihre anschließende Sedimentation statt? Gibt es regionale und/oder interannuelle Unterschiede?
- Wie groß ist im Nordostatlantik der auf sedimentierende Blüten von *Emiliania huxleyi* entfallene Anteil am Export von Kalziumkarbonat aus der euphotischen Zone in die Tiefsee?

Ein Nebenaspekt dieser Arbeit wird sich mit der Anwendung von Alkenonen als molekulares Paläothermometer in Tiefseesedimenten befassen. Mit ihm kann der erdgeschichtliche Verlauf der Ozean-Oberflächentemperatur (SST) bis mehrere hunderttausend Jahre zurück rekonstruiert werden. Das Interesse gilt dem aktuell "sedimentierenden Temperatursignal":

- Welches Temperatursignal ist in den während des gesamten Beobachtungszeitraumes insgesamt auf einer Position sedimentierenden Partikeln enthalten? Welcher Jahreszeit entspricht dieses integrierte Temperatursignal?
- Die im Beobachtungszeitraum sedimentierenden Partikel enthalten das "aktuelle Temperatursignal". Ist es mit dem im Oberflächensediment identisch?

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Biomarker

Obwohl zumeist in äußerst geringer Konzentration, sind in Tiefseesedimenten eine große Anzahl organischer Verbindungen nachweisbar. Einige von ihnen, die Biomarker, lassen sich spezifischen Produzenten aus mariner Flora und Fauna zuordnen. Einige Beispiele sind in Tab. 1 enthalten:

Tab. 1: Biomarker in Tiefseesedimenten

Biomarker	Verantwortlicher Organismus	Literatur
"Alkenone", z.B. Heptatriconta-15E,22E-dien-2-on	Bestimmte Coccolithophoridenarten aus der Gruppe der Prymnesiophyceae (Phytoplankton)	Volkman et al., 1980 Volkman et al., 1980 Marlowe et al., 1984
4 α -Methylsterole, z.B. 22,23-Methylen-4 α ,23,24-trimethyl- 5 α (H)-cholestan-3 β -ol	Dinoflagellaten (Zooplankton)	Boon et al., 1979 Brassell et al., 1983 Robinson et al., 1984
Isoprenoide, z.B. 2,6,10,15,19-Pentamethylikosan	Methanogene Bakterien	Holzer et al., 1979

Anhand solcher Marker-Verbindungen lassen sich u.a. Aussagen über die Flächenverteilung der für die Biosynthese verantwortlichen Organismen im Ozean machen. Dazu werden diese Substanzen in Meerwasser, in suspendiertem partikulären Material (SPM) und in Sedimenten analytisch quantifiziert. Die Untersuchung von Proben verschiedener Tiefenhorizonte in Sedimentkernen (Stratifizierung) ermöglicht eine zeitliche Auflösung ihrer Präsenz in erdgeschichtlichem Rahmen. Voraussetzung ist eine genügende Resistenz der betreffenden Biomarker gegen mikrobiellen Abbau (Remineralisierung) durch benthische Organismen. Als Biomarker kommen dabei nicht nur die biosynthetisierten Verbindungen selbst in Betracht, sondern u.U. auch ihre spezifischen Abbauprodukte. So sind die in Sedimentproben häufig identifizierten 4-Methyl-diasterane offensichtlich ein Diageneseprodukt der in Tab. 1 enthaltenen 4 α -Methylsterole (Mackenzie et al., 1982).

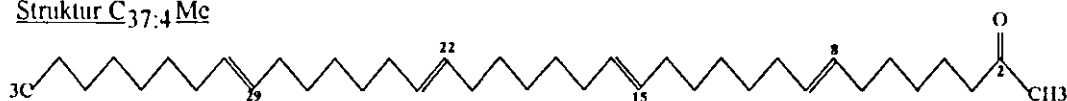
2.1.1. Alkenone

Bei den im folgenden als "Alkenone" bezeichneten Substanzen handelt es sich um eine Gruppe von langkettigen (37-39 Kohlenstoffatome), unverzweigten und ungesättigten Methyl- und Ethylketonen. Sie sind in Tab. 2 mitsamt ihrer in der Literatur geläufigen Kurzbezeichnungen zusammengestellt.

Tab. 2: Abkürzungen und *IUPAC* (International Union of Pure and Applied Chemistry) -Bezeichnung der "Alkenone" (Marlowe et al., 1990)

Abkürzung	<i>IUPAC</i> -Bezeichnung
$C_{37,4}Me^*$	n-Heptatriaconta-8E,15E,22E,29E-tetraen-2-on
$C_{37,3}Me$	n-Heptatriaconta-8E,15E,22E-trien-2-on
$C_{37,2}Me$	n-Heptatriaconta-15E,22E-dien-2-on
$C_{38,3}Me$	n-Octatriaconta-9E,16E,23E-trien-2-on
$C_{38,3}Et$	n-Octatriaconta-9E,16E,23E-trien-3-on
$C_{38,2}Me$	n-Octatriaconta-16E,23E-dien-2-on
$C_{38,2}Et$	n-Octatriaconta-16E,23E-dien-3-on
$C_{39,3}Et$	n-Nonatriaconta-10E,17E,24E-trien-3-on
$C_{39,2}Et$	n-Nonatriaconta-17E,24E-dien-3-on

* Struktur $C_{37,4}Me$



Von den in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen sind nur die $C_{37,X}Me$ -Alkenone durch Totalsynthese in ihrer Struktur bestätigt (Rechka und Maxwell, 1988a, b) worden. Dabei überrascht die Anordnung der Substituenten an den vorhandenen Doppelbindungen. Die per Analogie zu anderen biosynthetisierten, ungesättigten Verbindungen - wie Wachsester (Russell et al., 1980) oder Karbonsäuren (Holton et al., 1964) - nicht erwartete und dennoch durchgehend angetroffene E-Konfiguration (größere Substituenten in trans-Stellung) läßt auf einen nicht gebräuchlichen Aufbaumechanismus schließen (Marlowe et al., 1984a,b).

Erstmals identifiziert worden sind Alkenone in Sedimenten aus dem Südatlantik vor Westafrika und dem Schwarzen Meer (de Leeuw et al., 1980). Sie sind seitdem weltweit in Sedimenten, im SPM der euphotischen Zone sowie seltener in sedimentierenden Partikeln nachgewiesen worden. Entsprechende Untersuchungen wurden u.a. im Pazifik (Farrington et al., 1988; McCaffrey et al., 1990; Prahl et al., 1993), im Atlantik (Marlowe et al., 1984; Brassell et al., 1986; Conte et al., 1992; Eglinton et al., 1992; Rosell-Melé et al., 1995), im Indik (Rostek et al., 1993) und im Schwarzen Meer (Freeman et al., 1992) durchgeführt. *Emiliania huxleyi*, eine dem Phytoplankton zugehörige ubiquitär vertretene (Okada und Honjo, 1973; Okada und McIntyre, 1977; Westbroek et al., 1993) Algenart aus der Klasse der Prymnesiophyceae, gilt als Hauptproduzent der Alkenone im offenen Ozean (Volkman et al., 1980a; Marlowe et al., 1990). Zwei Anwendungsgebiete machen die Quantifizierung von Alkenonen zu einem interessanten Forschungsgebiet:

- a) Ermittlung der Paläotemperatur aus Sedimentkernen
- b) Beschreibung der Bedeutung alkenonproduzierender Coccolithophoriden für den Transport von Kalziumkarbonat aus der euphotischen Zone in die Tiefsee

Im folgenden werden für beide Bereiche der theoretische Hintergrund und der Stand der Forschung erläutert.

2.1.1.1. Paläothermometer

Um ein besseres Verständnis über Dauer sowie Folgen von sich abwechselnden Kalt- und Warmperioden (Glacial / Interglacial) an der Erdoberfläche zu bekommen, ist die Rekonstruktion der Paläo-Oberflächenwassertemperatur (Paläo-SST) - bzw. der damit bei großskaliger Betrachtung im Gleichgewicht stehenden Paläo-Lufttemperatur - von großer Bedeutung. Diesbezügliche Informationen können z.B. aus Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der sich in der Vergangenheit in der euphotischen Schicht gebildeten Organismen, die z.T. nach ihrem Absinken als Sediment abgelagert worden sind, gewonnen werden. Das Alter der Partikel kann für jede Sedimenttiefe problemlos durch ^{14}C -Datierung bestimmt werden.

Ein gängiges Verfahren ist die Bestimmung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes in den Kalkschalen der im Sediment abgelagerten Foraminiferen. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert beschreibt die ‰-Abweichung im Sauerstoffisotopenverhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ von der eines "Standard Mean Ocean Water" (SMOW). Aufgrund des geringfügig höheren Siedepunktes von H_2^{18}O gegenüber H_2^{16}O wird bei der Verdunstung von Meerwasser in äquatorialen Gebieten die das leichtere Sauerstoffisotop enthaltende Verbindung in den neugebildeten Wolken angereichert. Bei der Bildung von Niederschlag durch Abkühlung des Wasserdampfes in nördlicheren Breiten findet wieder eine Fraktionierung statt. Der Regen bzw. Schnee enthält überproportional stark das schwerere Sauerstoffisotop. Als Folge wird der die Wolken bildende Wasserdampf bei seinem Weg nach Norden mit H_2^{16}O weiter angereichert. Würde eines Tages der gesamte in äquatorialen Gebieten gebildete Wasserdampf wieder in den Weltozean gelangen, so würde aufgrund der relativ schnellen Durchmischung bald wieder das gleiche Isotopenverhältnis wie anfangs meßbar sein. Dieses ist allerdings nicht der Fall, da ein Teil des Niederschlages mit durch die beschriebene Fraktionierung erniedrigtem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis in den polaren Gebieten und auf Gletschern langfristig als Eis gebunden und somit dem Ozean entzogen wird. Der sich im Ozean einstellende $\delta^{18}\text{O}$ -Wert wird über die mit dem Wasser im chemischen Gleichgewicht stehenden anorganischen Kohlenstoffverbindungen auf die Kalzitschalen u.a. von Foraminiferen übertragen. Die Anreicherung von ^{18}O ist um so ausgeprägter, je mehr Niederschlag dem Ozean durch langfristige Eisbildung nicht mehr zurückgeführt wird, d.h. je geringer die globale Durchschnittstemperatur ist. Abb. 1 zeigt den Tiefenverlauf des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes in den Kalzitschalen verschiedener planktischer und benthischer Foraminiferenarten in einem Sedimentkern (Brassell et al., 1986).

Die Bestimmung der Paläo-SST anhand des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes in Kalkschalen ist auf kalziumkarbonathaltiges Sediment beschränkt. Dieses gilt auch für die seltener angewandte Analyse der u.a. temperaturabhängigen Artenvariationen innerhalb der planktischen Foraminiferen in Sedimentproben. Unterhalb der Lysoklinen, welche das an Kalziumkarbonat übersättigte Meerwasser von dem zur Zeit etwa ab einer Tiefe von 4000 m untersättigten Meerwasser trennt, werden oft nur die tonhaltigen sog. "Red Clays" angetroffen. Deren gebundener Sauerstoff ist rein lithogener Herkunft und sagt daher nichts über das Isotopenverhältnis in der euphotischen Zone aus. Eine sinnvolle Ergänzung bildet hier die Rekonstruktion der Paläotemperatur durch Bestimmung U^{k}_{37} -Indizes in Sedimentkernen, wodurch Rückschlüsse auf die Paleo-SST in der euphotischen Zone möglich sind.

Kurz nach der erstmaligen Beschreibung von Alkenonen (de Leeuw et al., 1980) ist beim Vergleich zweier Oberflächensediment-Proben aus verschiedenen klimatischen Regionen ihre unterschiedliche relative Zusammensetzung bezüglich der in Tab. 2 enthaltenen C_{37X} -Alkenone aufgefallen (Brassell et al., 1981). Diese Beobachtung ließ einen Zusammenhang mit der Wassertemperatur in der euphotischen Zone vermuten (Brassell et al., 1984). Kulturversuche mit *Emiliania huxleyi* haben ergeben, daß das Sättigungsverhältnis der durch diese Algenart biosynthetisierten C_{37X} -Alkenone von der umgebenden Wassertemperatur während des Algenwachstums abhängt (Marlowe, 1984). Dieses Sättigungsverhältnis wird nach Brassell et al. (1986) als U_{37}^k -Index (unsaturation index for C_{37} -methylketones) durch Gleichung (1) beschrieben:

$$U_{37}^k = ([C_{37.2}] - [C_{37.4}]) / ([C_{37.2}] + [C_{37.3}] + [C_{37.4}]) \quad (1)$$

Die vierfach ungesättigte Verbindung $C_{37.4}Me$ ist nur in Sedimentproben aus sehr kalten Klimaregionen enthalten. Daher vereinfacht sich Gleichung (1) für die gemäßigten und wärmeren Gebiete zu der auch innerhalb der vorliegenden Arbeit angewandten Gleichung (2) (Prah et al., 1987):

$$U_{37}^k = [C_{37.2}] / ([C_{37.2}] + [C_{37.3}]) \quad (2)$$

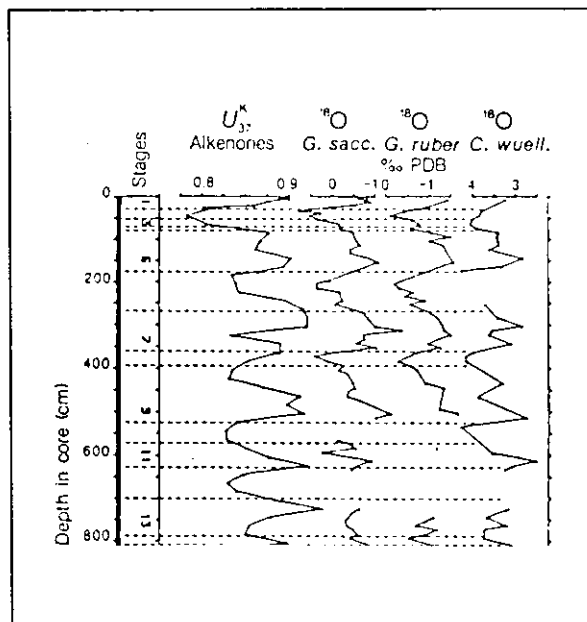


Abb. 1: Vergleich der U_{37}^k -Indizes aus Sedimentextrakten mit den $\delta^{18}O$ -Werten aus Kalkschalen planktischer (*G. sacculifer* und *G. ruber*) und benthischer (*C. wuellerstorfi*) Foraminiferenarten der oberen 8 m (≈ 500000 Jahre) eines vor Nordwestafrika gewonnenen Sedimentkernes (Brassell et al., 1986)

Abb. 1 zeigt die U_{37}^k -Indizes mit den parallel gemessenen $\delta^{18}O$ -Werten für bestimmte Tiefenhorizonte eines vor Westafrika gewonnenen acht Meter langen Sedimentkernes. Seine tiefste Schicht ist aus Sinkstoffen gebildet worden, die vor ca. 500000 Jahren sedimentierten. Der parallele Tiefenverlauf bestätigt die Leistungsfähigkeit des organischen Biomarkers für die Erkennung signifikanter Temperaturänderungen in der euphotischen Zone und damit auch in der mit ihr weitgehend im Gleichgewicht stehenden unteren Atmosphäre.

Eine quantitative Zuordnung der U_{37}^k -Indizes (1) zu Temperaturwerten ist wenig später durch Kultivierung von *Emiliania huxleyi* bei verschiedenen Wassertemperaturen und analytische Bestimmung des jeweils abgebildeten U_{37}^k -Indizes gelungen (Prah1 und Wakeham, 1987). Bei Verwendung der U_{37}^k -Indizes (2) gilt eine nur geringfügig abweichende Kalibrierungsgleichung (3) (Prah1 et al., 1988.), die bis heute häufig angewandt wird:

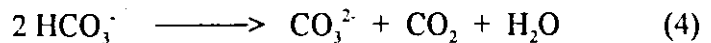
$$U_{37}^k = 0,034T + 0,039 \quad (3)$$

Die Leistungsfähigkeit dieser ersten quantitativen Temperaturkalibrierung ist seit ihrer Erstellung unter Laborbedingung in verschiedenen Meeresgebieten an natürlichem Probenmaterial bestätigt worden (Jasper et al., 1989; Rostek et al., 1993; Prah1 et al., 1993). Eine Vielzahl weiterer Kalibrierungsgleichungen - beruhend auf Bestimmung des U_{37}^k - bzw. U_{37}^k -Indizes aus kultivierten Algenpopulationen sowie natürlichen SPM- und Sedimentproben - hat zu mehr oder weniger stark abweichenden Ergebnissen geführt. Die Genauigkeit einer Absolutbestimmung ist damit wieder in Frage gestellt worden. In Kap. 5.1.3.3. sind die gängigen Kalibrierungsgleichungen zusammengestellt und für die aus dem eigenen Probenmaterial berechneten U_{37}^k -Indizes angewandt worden, um so den für den Nordostatlantik günstigsten Ansatz zu benennen. Für sämtliche weiteren Aspekte in dieser Arbeit spielt die mit relativ großen Unsicherheiten behaftete Berechnung von Temperaturen aus den U_{37}^k -Indizes keine Rolle. Von großer Wichtigkeit hingegen wird der qualitative saisonale Verlauf der U_{37}^k -Indizes sein.

Innerhalb dieser Arbeit sind auch die U_{37}^k -Indizes in Sedimenten bis in eine Tiefe von 3-7 cm bestimmt worden. Die Werte dienen dem Vergleich mit den in den aktuell sedimentierenden Partikeln enthaltenden U_{37}^k -Indizes. Eine klare Schichtung mit der Zeit abgelagerter Partikel ist wegen vorhandener Bioturbation durch benthische Organismen so dicht unterhalb der Sedimentoberfläche nicht vorhanden.

2.1.1.2. Bedeutung alkenonproduzierender Coccolithophoriden - insbesondere *Emiliana huxleyi* - für das ozeanische Karbonatsystem

Emiliana huxleyi, eine der wenigen und bedeutendste der bisher identifizierten Alkenonproduzenten, ist weltweit verbreitet und in vielen Seegebieten die dominierende Coccolithophoridenart (Okada und Honjo, 1973; Okada und McIntyre, 1977; Westbroek et al., 1993). Sie besteht zu ca. 90 % aus Kalzit (Aiken et al., 1992) in Form einer Vielzahl kugelförmig um die Zelle angeordneter "Schuppen", sog. Coccolithen. Zum Aufbau dieser Coccolithen bedient sich *Emiliana huxleyi* am im Meerwasser gelösten anorganischen Kohlenstoff in Form von Hydrogenkarbonat-Anionen unter Bildung von Kohlendioxid (Paasche et al., 1966; Westbroek et al., 1983). Faunistische Organismen -wie z.B. planktische und benthische Foraminiferen- nutzen ebenfalls den Mechanismus der Kalzifizierung nach Gleichung (4) zur Bildung ihrer Hartschalen und Skelette.



Große Blüten von *Emiliana huxleyi* sind aufgrund des durch sie reflektierten Sonnenlichtes im sichtbaren Spektrum auf Satellitenbildern leicht zu erkennen, wenn sie sich nicht zu weit unterhalb der Meeresoberfläche aufhalten (Holligan et al., 1983; Aiken et al., 1992). Zeitgleiche Durchführung von Satellitenbeobachtung und schiffgestützten Felduntersuchungen (Holligan et al., 1993) haben ergeben, daß *Emiliana huxleyi* im Nordatlantik die dominierende Coccolithophoridenart ist. Nach Gleichung (4) beeinflussen Coccolithophoriden das ozeanische Karbonatsystem in zweierlei Hinsicht:

- a) Das bei der Bildung von Coccolithen nach Gleichung (4) produzierte Kohlendioxid wird während des Wachstums der Zelle, hier *Emiliana huxleyi*, offensichtlich von ihr selbst zur Photosynthese genutzt (Nimer et al., 1992). Dennoch kann der Partialdruck des Kohlendioxids (pCO_2) im Oberflächenwasser während einer Coccolithophoriden-Blüte drastisch erhöht sein. Eine solche Situation ist südlich von Island während einer ausgedehnten Blüte von *Emiliana huxleyi* mit einer geschätzten Kalzitproduktion von 10^6 t beobachtet worden. Die Zunahme des pCO_2 an der Meeresoberfläche hat im Bereich dieser Blüte bei ca. 50 μatm gelegen (Holligan et al., 1993). Als Folge dieser Partialdruckerhöhung im Oberflächenwasser reduziert sich der Gradient zum Partialdruck des Kohlendioxids in den überliegenden

Luftmassen. Die Folge ist eine kurzzeitig verringerte Aufnahme atmosphärischen Kohlendioxids im Meerwasser (Purdie et al., 1994).

b) Coccolithophoriden nutzen bei der Bildung ihrer Kalzit-Plättchen (Coccolithen) den gelösten anorganischen Kohlenstoff in der euphotischen Zone. Trotz Übersättigung des Oberflächenwassers scheint nach dem Absterben der Algenpopulation ein Großteil des durch sie biosynthetisierten Kalzits wieder in Lösung zu gehen. Möglicherweise ist der Grund dafür der durch eigenproduziertes Kohlendioxid (Gleichung (4)) abgesenkte pH-Wert innerhalb und in der direkten Umgebung der Zelle. Diskutiert wird auch ein nach zügiger Remineralisierung der u.a. als "Klebstoff" fungierenden organischen Zellbestandteile stattfindender Zerfall in einzelne Coccolithen, welche als suspendiertes partikuläres Material im Oberflächenwasser verbleiben. Eine nicht geringe Menge wird jedoch nach dem Absterben der Blüte in größere Tiefen sedimentieren und sich erst dort z.T. auflösen oder am Meeresboden ablagern. Nach Westbroek et al. (1993) beträgt der Anteil des durch *Emiliania huxleyi* in der Deckschicht produzierten Kalzits etwa 0,5 % des insgesamt biosynthetisierten Kalziumkarbonats. Der auf *Emiliania huxleyi* entfallende Anteil am Kalzit im Sediment wird von den Autoren hingegen auf durchschnittlich 5-10 % geschätzt, so daß diese Algenart als bedeutende Senke für Kohlenstoff im System Meerwasser-Sediment angesehen werden muß.

Durch analytische Bestimmungen der Alkenonflüsse aus in großer Tiefe gewonnenen Sinkstoffen lassen sich keine quantitativen Aussagen treffen über die Menge der Coccolithophoriden in der Deckschicht und der damit verbundenen Partialdruckerhöhung des Kohlendioxids. Noch ist zu wenig über das Ausmaß der Remineralisierung während der Bildung sinkfähiger Partikel und deren Sedimentation in die Tiefsee bekannt. Es soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, den Zeitpunkt der Blüte und damit den für eine $p\text{CO}_2$ -Erhöhung in Frage kommende Zeitraum einzugrenzen. Dieses ist mit Satellitenbildern nur bedingt möglich, da sie nur Vorgänge erfassen, die bei wolkenfreiem Himmel direkt an der Meeresoberfläche - bis in nur ca. 20 m Tiefe - stattfinden. Es existieren jedoch Hinweise, daß *Emiliania huxleyi* als ökologische Nische gerade die lichtärmeren Bereiche der photischen Zone bevorzugt (Prahl et al., 1993). Zudem soll durch Vergleich der Alkenon- mit den Kalziumkarbonatflüssen der schon angesprochene Anteil des durch *Emiliania huxleyi* biosynthetisierten Kalzits abgeschätzt werden.

3. Material und Methoden

3.1. Probenahme

Zu Beginn wird das Untersuchungsgebiet mit seinen drei Probenahmestationen vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der Geräte, die zur Beprobung von Sinkstoffen und Sediment verwendet worden sind. Der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt auf dem Einsatz verankerter Sinkstoffallen, die eigens in Kiel zur kontaminationsarmen Probenahme entwickelt worden sind (Kremling et al., in press). Für das im Jahresrhythmus stattfindende Einholen der im Vorjahr installierten und Auslegen der "neuen" Verankerungen einschließlich der Entnahme der gewonnenen Proben sind eine Reihe von Schiffsexpeditionen erforderlich gewesen (Tab. 3). Neben den Verankerungsarbeiten hat auf den Stationen zusätzlich eine Beprobung des Tiefseesedimentes stattgefunden.

Tab. 3: Teilnahme an Expeditionen

Expedition	Zeitraum	von - nach
<i>Kireyev</i>	29.07.-25.09.1993	Arch'angelsk (Rußland) - Tiksi (Rußland)
<i>Valdivia 144/2</i>	21.05.-11.06.1994	Cork (Irland) - Cork (Irland)
<i>Poseidon 202/1b</i>	15.09.-23.09.1994	Funchal (Portugal) - St. Cruz (Spanien)
<i>Poseidon 209/1</i>	25.06.-09.07.1995	Vigo (Spanien) - Galway (Irland)
<i>Poseidon 212/4</i>	10.10.-21.10.1995	St. Cruz (Spanien) - Funchal (Portugal)
<i>Meteor 36/4</i>	18.09.-06.10.1996	Reykjavik (Island) - Lissabon (Spanien)

3.1.1. Probenahmegebiet

Das Probenahmegebiet ist der Nordostatlantik. Zur Beobachtung des vertikalen Partikelflusses - durch verankerte Sinkstoffallen - sind drei Langzeitstationen entlang 20/21°W (Abb. 2) eingerichtet worden. Die Beprobung des Sediments hat in unmittelbarer Nähe der Verankerungsstationen stattgefunden.

Tab. 4: Verankerungspositionen und deren Bezeichnung mit klimatischer Einordnung, abgeschätzter jährlicher Primärproduktion und abgeschätzter maximaler Durchmischungstiefe

Langzeitstation (Bezeichnung)	Position	Klimazone	Primärproduktion ⁽¹⁾ [gC/m ² y]	Tiefe der winterlich durch- mischten Schicht ⁽²⁾ [m]
L1	33°N/21°W	subtropisch	137	160
L2	47°N/20°W	gemäßigt	243	500
L3	53°N/21°W	subpolar	243/307	500

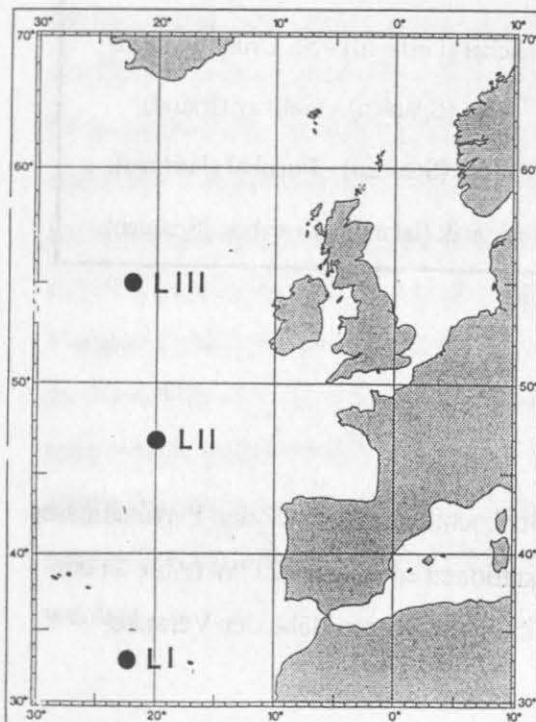
⁽¹⁾ Sathyendranath et al., 1995

⁽²⁾ Woods, 1987

Die Probenahmestationen decken die im Nordostatlantik zwischen 30°N und 60°N auftretenden Klimazonen (Tab.4) ab. Die ausgewählten Positionen liegen im offenen Ozean mit Wassertiefen zwischen 3000 m und 5100 m in relativ großer Entfernung zu den Schelfregionen. Dadurch soll die Gefahr eines lateral-advectiven Eintrags aus diesen biologischen Hochproduktionsgebieten weitgehend vermieden werden. Außer von den spezifischen klimatischen Bedingungen werden die Probenahmegebiete auch durch unterschiedliche Wassermassen beeinflusst. Folglich ist auf den Stationen auch die Primärproduktion (Tab. 4) und der Partikelexport aus der euphotischen Zone verschieden.

Langzeitstation L3

Westlich von Irland bei 53°N/21°W wird die Langzeitstation L3 betrieben. Sie liegt am nördlichen Rand des westeuropäischen Tiefsee-



Beckens, am "Südhang" (Gefälle ca. 0,5 %) des sich aus der Tiefsee bis auf 1000 m der Wasseroberfläche nähernden Rockall-Plateaus. Die Wassertiefe bei L3 beträgt 3000 m. Der auf dieser Position wechselnde Einfluß von Nordatlantischer Drift und nährstoffreicheren subarktischen Wassermassen führt auf sehr hohem Niveau zu Schwankungen bezüglich der Primärproduktion und somit auch des Sedimentationsgeschehens. Die Primärproduktion variiert demzufolge nach Sathyendranath et al. (1995) zwischen 243 (Nordatlantische Drift) und 307 gC/m²y

Abb. 2: Probenahmegebiet mit Langzeitstationen L1, L2 und L3

(Nordatlantische Drift) und $307 \text{ gC/m}^2\text{y}$ (subarktische Wassermassen). Starke Westwinde im Herbst und Winter führen in dieser Jahreszeit zu einer sehr hohen Durchmischung des Oberflächenwassers bis in 500 m Tiefe (Woods, 1987). Parallel zu den Sinkstoffallen verankerte Strömungsmesser haben auch in großer Tiefe Werte von bis zu 35 cm/s registriert (Podewski, pers. Mitteilung). Der Verlust der Kopfboje führte aufgrund dieser hohen Strömungsgeschwindigkeiten zwischen Juni 1992 und Mai 1993 zu einer zeitweise extremen Neigung der gesamten Verankerung. Aufgrund der sich dadurch für die Stoffflüsse ergebenden Unsicherheiten werden die Ergebnisse für den entsprechenden Zeitraum nicht berücksichtigt.

Langzeitstation L2

Die Station L2 liegt im zentralen Westeuropäischen Becken bei $47^\circ\text{N}/20^\circ\text{W}$ westlich der Bretagne. Die Wassertiefe beträgt auf dieser Position ca. 4500 m. Die Wassermassen in der Deckschicht werden im wesentlichen von den südlichen Ausläufern der Nordatlantischen Drift bestimmt. Die jährliche Primärproduktion beträgt in diesem Fall nach Sathyendranath et al. (1995) $243 \text{ gC/m}^2\text{y}$. Untersuchungen bezüglich der vorherrschenden Strömungen (Krauss und Meincke, 1982) deuten jedoch auf eine nicht geringe Bedeutung des Azorenstroms für diese Region hin. Diese Schwankungen in der Oberflächenhydrographie können auch hier zu erheblichen Variationen bezüglich Primärproduktion und Sedimentationsgeschehen führen. Die winterliche Durchmischung der Deckschicht erreicht hier ebenfalls große Tiefen bis zu 500 m (Woods et al., 1987).

Langzeitstation L1

Im zentralen Kanarenbecken zwischen den Kanarischen Inseln und den Azoren liegt bei $33^\circ\text{N}/21^\circ\text{W}$ die Station L1. Die winterliche Durchmischung reicht hier durchschnittlich nur bis in 160 m Tiefe (Woods et al., 1987). Für das Gebiet bei L1 wird eine nährstoffarme (oligotrophe) Deckschicht beschrieben. Diese Region ist bewußt als Gegensatz zu den Stationen L2 und L3 mit überwiegend eutrophen Bedingungen ausgewählt worden. Die jährliche Primärproduktion ist bei L1 mit $137 \text{ gC/m}^2\text{y}$ (Sathyendranath et al., 1995) nur etwa halb so groß wie auf den nördlicheren Verankerungspositionen. Offensichtlich hat der Azorenstrom jedoch zeitweise einen großen Einfluß auf die Region bei L1 (Müller und Siedler, 1992), wodurch sich die Nährstoffsituation und mit ihr die Primärproduktion deutlich ändern kann.

3.1.2. Sinkstofffallen zur Beprobung sedimentierender Partikel

Die Beprobung relativ schnell sinkender Partikel (ca. 150 md^{-1}) mit Hilfe stationär verankerter Sinkstofffallen ermöglicht einen Einblick in den "vertikalen" Partikelfluß in der Wassersäule. Durch gleichzeitige Probenahme in verschiedenen Tiefen kann eine sedimentierende Algenblüte auf ihrem Weg von der euphotischen Schicht in die Tiefsee bis zur Ablagerung als frisches Oberflächensediment beobachtet werden. Horizontale Strömungen in der Wassersäule verhindern jedoch den streng vertikalen Partikelfluß und führen für die verschieden tief positionierten Sinkstofffallen zu erheblich unterschiedlichen Oberflächeneinzugsgebieten (Kap. 5.2.) Der Einsatz von Strömungsmessern in der Verankerung registriert diese Vorgänge. Neben den stationär verankerten kommen auch sog. "driftende Sinkstofffallen" zum Einsatz. Sie treiben, an einer genügend auftriebstarke Oberflächenboje hängend, in der gewünschten Tiefe. Driftende Sinkstofffallen passen sich je nach Positionierung großflächiger Unterwassersegel der in dieser Tiefe herrschenden Strömung an. Durch die Einführung automatisch arbeitender Probenwechsler an den Sinkstofffallen ist eine zeitliche Auflösung Partikelflusses möglich.

Sinkstofffallen werden schon seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich in Ozeanen (Honjo et al., 1982; Dymond et al., 1988; Bender et al., 1990; Ittekkot 1991), vielen Binnenmeeren (Freeman et al., 1992) und auch Süßwasserseen (Anderson, 1977) eingesetzt. Die Qualität der gewonnenen Daten ist jedoch in erheblichem Umfang von der Konstruktion der Sinkstoffalle abhängig. Beobachtet werden je nach verwendetem Typ neben Unter- auch Überbestimmungen des vertikalen Partikelflusses, z.B. bei sog. Container-Fallen (Gardner, 1980). Durchgesetzt haben sich im wesentlichen die Zylinder- und die Trichterfallen, deren Bauweisen am besten die Voraussetzungen für eine genaue Bestimmung des vertikalen Partikelflusses erfüllen (Gardner, 1980; Knauer und Asper, 1989). Entscheidend für ein optimales Fangverhalten ist das Verhältnis vom Durchmesser der Fallenöffnung zur Höhe des Trichters bzw. Zylinders ("aspect ratio"). Ein hohes "aspect ratio" bewirkt die notwendige Ausbildung einer strömungsfreien Ruhezone in der Sinkstoffalle, aus welcher die Partikel durch Gravitation in das Probenahmegefäß fallen. Die Montage eines Gitters auf der Fallenöffnung erschwert zusätzlich die Übertragung von äußeren Turbulenzen ins Innere des Fallentrichters (Gardner, 1980). Die Trichterfalle hat den Vorteil, daß die gewonnenen Sinkstoffe auf ein kleines und gut handhabbares Volumen konzentriert werden.

3.1.2.1. Die "Kiel Sediment Trap"

In den Kieler JGOFS-Teilprojekten nimmt die Quantifizierung des Anteils chemischer Spurenstoffe am Sedimentationsgeschehen eine wichtige Rolle ein. Aus diesem Grund ist zwischen 1985 und 1991 unter dem Aspekt einer möglichst kontaminationsarmen Probenahme eine geeignete Trichterfalle (Abb.3) entwickelt und auf ihre Eignung getestet worden (Kremling et al., in press). Sie zeichnet sich durch die Verwendung ausgewählter Werkstoffe aus. So besteht der Trichter aus einem Glasfaser-Kunststoff mit sehr glatter Oberfläche, wodurch die Gefahr der Partikelbremsung und des Algenbewuchses an der Wandung minimiert wird. In mechanisch stark belasteten Bauteilen wie dem Drehteller ist Teflon bzw. Polyvinylchlorid (PVC) verarbeitet worden. Die Probenahmegefäße selbst bestehen aus Polypropylen (PP). Die "Kiel Sediment Trap" besitzt ein "aspect ratio" (s.o.) von 1,64 bei einer Trichtererneigung von 34° . Die als Fangfläche definierte Trichteröffnung beträgt $0,5 \text{ m}^2$. Ein unterhalb des Fangtrichters montierter drehbarer Kranz kann mit maximal 21 Probenahmegefäßen bestückt werden, welche ein Volumen von je 400 ml haben. Ein Flüssigkeitsaustausch zwischen dem Probenüberstand und dem Meerwasser, das die Falle umgibt, ist während der gesamten Verankerungsphase im Normalfall praktisch auszuschließen (Lundgreen et al., eingereg.). Die Kontrolle geschieht durch Bestimmung der Wiederfindungsrate des Natriumazids,

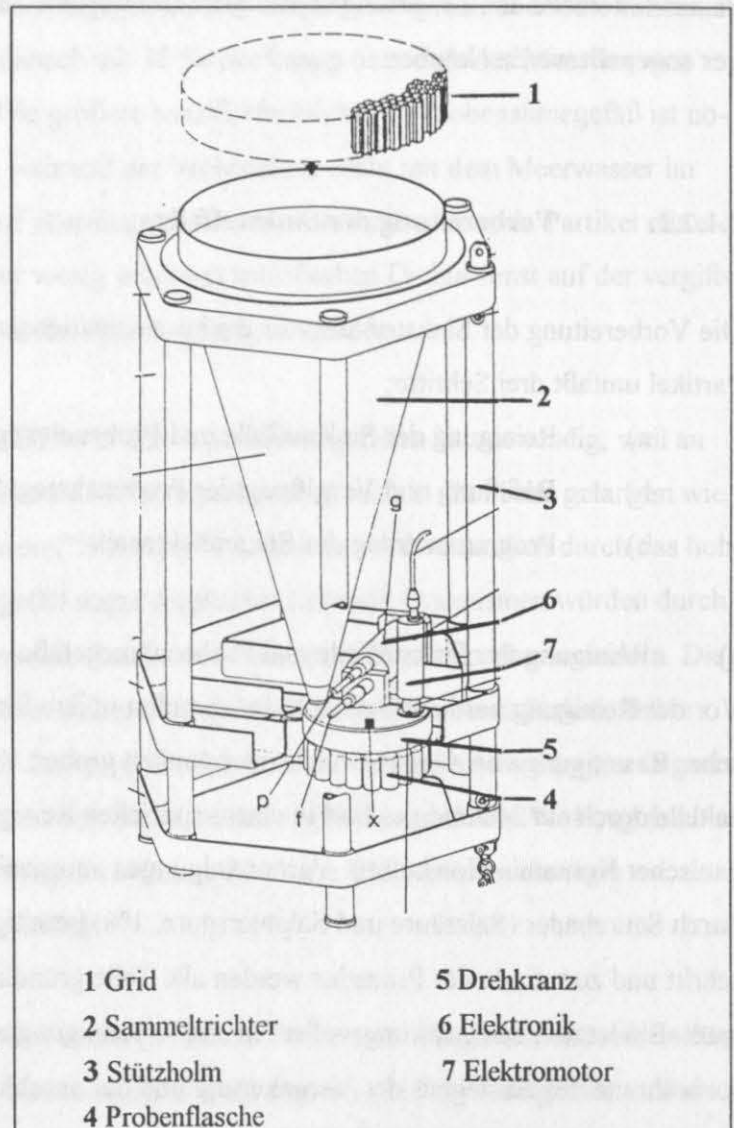


Abb. 3: Schematische Zeichnung der "Kiel Sediment Trap"

welches in den Probenahmegefäßen zur Vergiftung vorgelegt worden ist (s. Kap. 3.1.2.2.). Dicht abschließende Probenahmegefäße ermöglichen die Analyse der in den Flaschen neben den Partikeln enthaltenden wäßrigen Überstände. Dieser bisher fast immer vernachlässigte Aspekt ist im Laufe der Untersuchungen in einigen Fällen als notwendig erkannt worden. So ist eine ausgeprägte Rücklösung vor allem polarer organischer Verbindungen wie Fettsäuren (Körtzinger et al., 1994) und Aminosäuren (Lundgreen, 1996) sowie anorganischer Bestandteile wie Kalziumkarbonat (Kuß, pers. Mitteilung) von der partikulären in die wäßrige Phase festgestellt worden. Über eine programmierbare Elektronik läßt sich der Sammelzeitraum jedes einzelnen der maximal 21 Probenahmegefäße vor dem Verankern festlegen, so daß die Sammelintervalle den Erwartungen bezüglich des saisonal variierenden Sedimentationsumfanges angepaßt werden können.

3.1.2.2. Vorbereitung der Sinkstoffallen

Die Vorbereitung der Sinkstoffallen für die kontaminationsarme Beprobung sedimentierender Partikel umfaßt drei Schritte:

- a) Reinigung der Sinkstoffalle und Probenahmegefäße
- b) Befüllung und Vergiftung der Probenahmegefäße
- c) Programmierung der Steuerelektronik

a) Reinigung der Sinkstoffalle und Probenahmegefäße

Vor der Reinigung wird die Sinkstoffalle komplett in ihre Einzelteile zerlegt. Nach mechanischer Beseitigung von Algenbewuchs oder ähnlich groben Verschmutzungen werden die Einzelteile durch ein 24stündiges Bad in einem speziellen Reinigungsmittel (Mucasol, 1%) von organischer Kontamination befreit. Verunreinigungen anorganischer Art werden anschließend durch Säurebäder (Salzsäure und Salpetersäure, 1%) beseitigt. Zwischen jedem Reinigungsschritt und zum Ende der Prozedur werden alle Teile gründlich mit entionisiertem Wasser gespült. Ein letzter, sehr wirkungsvoller "*in situ*" - Reinigungsschritt findet durch das Meerwasser während des Auslegens der Verankerung und der anschließenden Wartezeit bis zum Beginn des ersten Sammelintervalls statt.

b) Befüllung und Vergiftung der Probenahmegefäße

Die Probenahmegefäße werden erst kurz vor dem Einsatz der Sinkstofffallen an Bord des Forschungsschiffes unter Reinflußbedingungen befüllt. Dazu wird auf der vorgesehenen Verankerungsposition mit Wasserschöpfern Meerwasser aus der für die Sinkstoffalle geplanten Einsatztiefe gewonnen. Die Wasserschöpfer ermöglichen eine besonders kontaminationsarme Probenahme. Beim Herablassen (Fieren) auf die gewünschte Probenahmetiefe tauchen sie in geschlossenem Zustand durch die oft relativ stark verunreinigte Wasseroberfläche. Die Wasserschöpfer öffnen sich über einen Druckschalters erst in 10 m Tiefe - in ausreichender Entfernung zum Schiffsrumpf -. Dem Meerwasser wird im Verhältnis 4:1 eine fünfprozentige Natriumazidlösung in entionisiertem Wasser zugegeben. Der Gesamt-Salzgehalt in der die Probenahmegefäße füllenden Vorlage liegt danach mit 38 ‰ nur knapp über dem des Meerwassers, welches die Sinkstoffalle umgibt. Die größere spezifische Dichte im Probenahmegefäß ist nötig, damit die giftige Azid-Lösung während der Probenahme nicht mit dem Meerwasser im Trichter ausgetauscht wird. Sie darf allerdings nicht wesentlich höher sein, da Partikel mit einer gegenüber dem Meerwasser nur wenig erhöhten spezifischen Dichte sonst auf der vergifteten Lösung schwimmen und nicht in die Flasche gelangen würden.

Die Anwesenheit eines wirksamen Giftes in den Probenahmegefäßen ist notwendig, weil an den sedimentierenden Partikeln haftende Mikroorganismen ebenso in die Probe gelangen wie in allen Tiefen präsenten Zooplankton ("Swimmer"). Letzteres wird vermutlich durch das hohe Nährstoffangebot im Probenahmegefäß sogar angelockt. Lebende Organismen würden durch ihre Stoffwechselaktivität die chemische Zusammensetzung der Partikelprobe verändern. Die Konzentration an Natriumazid in den Probenahmegefäßen der vorbereiteten Sinkstoffallen wird mit 1 ‰ so hoch gewählt, daß die aerobe Respiration der in die Probe gelangten Organismen verhindert und so biochemische Aktivität nicht mehr entfaltet wird. Die Wirkung des Natriumazids beruht auf der Behinderung der Atmung durch die Blockade notwendiger Cytochrom-Enzyme (Wever et al., 1975).

Die Wahl des Vergiftungsmittels wird durch die an das Probenmaterial gestellten analytischen Fragestellungen bestimmt. Neben Natriumazid sind die weiteren in Tab. 5 aufgeführten Substanzen (Lee et al., 1992) für die Vergiftung der Sinkstoffallengefäße z.T. weitverbreitet:

Tab. 5: Häufig verwendete Vergiftungs-Chemikalien (Lee et al., 1992)

Vergiftungsmittel	Wirksame Konz.	Anmerkung
Natriumazid	1 %	Unterbindung der aeroben Respiration
Quecksilber(II)chlorid	0,005 %	Part. Hg-Fluß kann nicht bestimmt werden
Formaldehyd	0,1 %	Verfälschung des POCs
Tetrachlorkohlenstoff	50 %	Extreme Verfälschung des POCs
Antibiotika	0,3 %	Nur wirksam gegenüber Bakterien
Kochsalz	10 %	Starker Dichtegradient bei der Probenahme

Eine Vergiftung der Proben durch extrem wirksame Quecksilbersalze scheidet aus, weil der partikuläre Fluß dieses Metalls durch die Wassersäule beobachtet werden soll. Formaldehyd eignet sich insbesondere für planktologische Fragestellungen, da sich die Zellen durch Aushärtung ihrer Membranen besonders gut mikroskopisch untersuchen lassen. Es sind jedoch erhebliche Verfälschungen bei der Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoffgehaltes durch Adsorption des Formaldehyds an den gesammelten Partikeln zu befürchten. Dasselbe gilt in noch größerem Ausmaß für den in extrem hoher Konzentration zu dosierenden Tetrachlorkohlenstoff. Bei Formaldehyd handelt es sich zudem um eine sehr reaktive Verbindung, die z.B. durch Hydroxymethylierung von Aminosäuren deren Quantifizierung stark erschwert (Lundgreen, 1996). Eine ebenfalls effektive hohe Salzkonzentration soll aus den in diesem Kapitel beschriebenen Erwägungen bezüglich der Ausbildung eines zu hohen Dichtegradienten nicht zur Anwendung kommen. Natriumazid wird hier schließlich auch deshalb verwendet, weil es leicht handzuhaben und in der erforderlichen Reinheit käuflich zu erwerben ist.

c) Programmierung der Steuerelektronik

Die batteriegetriebene Steuerelektronik regelt einen mit dem Drehkranz verbundenen hochübersetzten Elektromotor, der während der Verankerungsphase für den Wechsel der Probenahme flaschen unter der Trichteröffnung zuständig ist. Dazu wird die Elektronik kurz vor dem Auslegen der Verankerung mittels eines portablen Computers programmiert, indem für jedes Probenahmeintervall der Sammelbeginn bestimmt wird. Abb. 5 zeigt das Protokoll einer Fallenprogrammierung. Innerhalb einer halben Minute wird zum jeweiligen Zeitpunkt der

S E D I M E N T T R A P configuration

=====

Printing time : 25-05-1992 14:51:09

Configuration filename : b:\L292b-50.cfg

Number of samples : 19

Sampling list

sample	1	10-06-1992	06:00:00	Pos. 2, Azid
sample	2	08-07-1992	06:00:00	Pos. 3, Azid
sample	3	05-08-1992	06:00:00	Pos. 4, Azid
sample	4	02-09-1992	06:00:00	Pos. 5, Azid
sample	5	30-09-1992	06:00:00	Pos. 6, Azid
sample	6	28-10-1992	06:00:00	Pos. 7, Azid
sample	7	25-11-1992	06:00:00	Pos. 8, Azid
sample	8	23-12-1992	06:00:00	Pos. 9, Azid
sample	9	20-01-1993	06:00:00	Pos. 10, Azid
sample	10	17-02-1993	06:00:00	Pos. 11, Azid
sample	11	17-03-1993	06:00:00	Pos. 12, Azid
sample	12	31-03-1993	06:00:00	Pos. 13, Azid
sample	13	14-04-1993	06:00:00	Pos. 14, Azid
sample	14	28-04-1993	06:00:00	Pos. 15, Azid
sample	15	12-05-1993	06:00:00	Pos. 16, Azid
sample	16	26-05-1993	06:00:00	Pos. 17, Azid
sample	17	09-06-1993	06:00:00	Pos. 18, Azid
sample	18	23-06-1993	06:00:00	Pos. 19, Azid
sample	19	21-07-1993	06:00:00	Pos. 20, Hievloch
sample	20	31-12-2099	00:00:00	> max. samplenummer
sample	21	31-12-2099	00:00:00	> max. samplenummer

Abb. 4: Programmierungsprotokoll der "Kiel Sediment Trap"

Drehkranz durch den Motor um eine Position weitergedreht. Wegen der angesprochenen "*in situ*"-Reinigung des Fallentrichters beginnt die Probenahme erst einige Tage nach dem Verankern der Sinkstoffalle. Die Probenahmedauer pro Gefäß beträgt je nach erwartetem Partikelfluß zwischen 8 Tagen im Frühling/Sommer und 56 Tagen im Winter. Theoretisch können an dem Drehkranz 21 Probenahmeflaschen befestigt und während eines einzigen Verankerungszyklusses eingesetzt werden. Für die Beurteilung der Qualität der chemisch-analytisch gewonnenen Ergebnisse aus dem Probenmaterial ist jedoch das Vorhandensein einer Vergleichsprobe (Blank) notwendig. Sie ermöglicht eine Abschätzung der trotz aufwendiger Reinigungsprozedur unvermeidlichen Restkontamination. Dazu wird die Steuerelektronik so programmiert, daß eine der Probenahmeflaschen während der Verankerungsdauer nicht unter die Trichteröffnung geführt wird. Da die Positionen rechts und links neben dieser Vergleichsprobe aus

verankerungstechnischen Gründen (geöffneter Trichter beim Auslegen und Bergen der Sinkstoffalle) frei bleiben, werden während eines Sinkstoffalleneinsatzes maximal 18 Partikelproben gewonnen.

3.1.2.3. Verankerung der vorbereiteten Sinkstoffallen

Abb. 5 orientiert sich am Beispiel einer innerhalb des JGOFS-Projektes von August 1992 bis Juni 1993 bei 47°N/20°W ausgelegten Verankerung und zeigt schematisch ihren Aufbau. Die Verankerung ist durch ein ausreichend schweres Grundgewicht (ca. 1000 kg) in 4550 m Tiefe am Meeresboden fixiert. Eine 13 mm starke Kunststoffleine aus Perlon bzw. in den oberen 500 m aus Teflon - zur Prävention gegen möglichen Fischbiß - verbindet die eingesetzten Geräte miteinander. In diesem Beispiel sind vier Sinkstoffallen zwischen 500 m und 3500 m Tiefe positioniert. Zur Vermeidung des Eintrags von Partikeln, die aus dem Sediment resuspendiert worden sind, wird bei L2 und L1 ein Mindestabstand von 1000 m zwischen der untersten Sinkstoffalle und dem Meeresboden eingehalten. Jede der Sinkstoffallen ist mit genügend Auftrieb versehen, um im Fall eines Reißens der Leine selbständig an die Wasseroberfläche zu gelangen und so einen Geräteverlust zu vermeiden. Strömungsmesser registrieren Richtung und Geschwindigkeit der Wassermassenbewegungen im Umfeld der Verankerung. Eine eventuell auftretende, durch starke Strömung bedingte Schrägstellung der Verankerung wird durch Neigungsmesser aufgezeichnet.

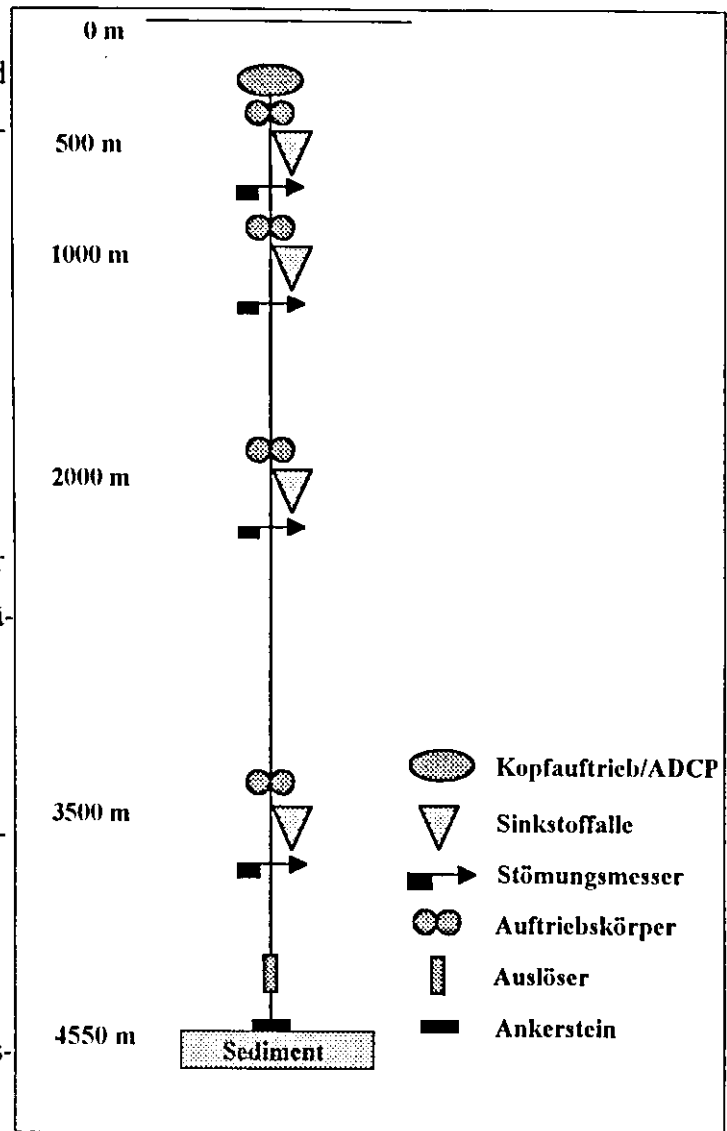


Abb. 5: Schematischer Verankerungsaufbau

Zwischen 500 m und 300 m Tiefe installierte Thermistorketten fragen über Thermofühler kontinuierlich die Wassertemperaturen in diesem Bereich ab. Die Verankerung endet etwa 300 m unterhalb der Wasseroberfläche mit einer genügend auftriebsstarken Kopfboje, welche eine möglichst senkrechte Ausrichtung der gesamten Verankerung gewährleisten soll. Sie enthält in der vorliegenden Verankerung einen nach dem Doppler-Prinzip arbeitenden akustischen Strömungsmesser (ADCP), der eine vertikale Auflösung des Strömungsfeldes oberhalb des Kopfauftriebes ermöglicht. Bei der Bergung der Verankerung wird zur Abtrennung des Grundgewichtes ein akustisch ansprechbarer Auslösemechanismus verwendet. Im Normalfall ist der mit einem Peilsender ausgestattete Kopfauftrieb etwa eine Stunde nach erfolgreicher Ansprache an der Wasseroberfläche sichtbar.

3.1.3. Multicorer zur Beprobung des Sedimentes

Zur Probenahme im Tiefseesediment in unmittelbarer Nähe der Verankerungsstationen L1, L2 und L3 ist ein Multicorer eingesetzt worden. Dieses Gerät eignet sich zur parallelen Gewinnung von zehn Sedimentkernen bei einer maximalen Eindringtiefe von fast einem Meter. Die Probenahmerohre mit einem Durchmesser von je 12 cm bestehen aus leicht zu reinigendem, chemisch inertem Polypropylen. Nach dem Absetzen auf dem Meeresboden werden diese Kunststoffrohre durch ein je nach Sedimentbeschaffenheit veränderbares Gewicht langsam in den Meeresboden gedrückt. Während des anschließenden Einholens des Multicorers sichert ein Klappmechanismus die gerade gewonnenen Sedimentkerne gegen Herausrutschen. An Bord werden die Sedimentkerne sofort in den gewünschten Tiefenhorizonten beprobt und bis zur Weiterverarbeitung im Labor bei -20 °C tiefgefroren.

3.2. Probenaufarbeitung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind 165 Sinkstoff- und Sedimentproben bis auf die Entfernung von "Swimmern" (Kap. 3.2.1.) in gleicher Weise aufgearbeitet worden. Sie sind - nach Herkunft und Probenahmetiefe geordnet - in Tab. 6 zusammengestellt:

Tab. 6: Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgearbeiteten Proben

Position	Probenart	Tiefe	Probenanzahl/Zeitraum
L1 (33°N/21°W)	Sinkstoffe	2000 und 4000 m	36 (08.1993-07.1994)
	Sediment	0-5 cm	5
L2 (47°N/20°W)	Sinkstoffe	1000, 2000 und 3500 m	57 (06.1992-06.1995)
	Sediment	0-7 cm	6
L3 (53°N/21°W)	Sinkstoffe	1000 und 2200 m	58 (09.1993-06.1995)
	Sediment	0-3 cm	3

3.2.1. Aufarbeitung von Sinkstoffproben

Die verschiedenen analytischen Fragestellungen erfordern spezifische Methoden bezüglich Analytik und Probenvorbereitung. Die ersten Schritte (Abb. 6) der Aufarbeitung bis zur Aufteilung ("Splitten") des getrockneten partikulären Materials sind auf alle analytischen Anforderungen abgestimmt. Direkt nach dem Bergen der Verankerungen wird der erste optische Eindruck bezüglich der Menge und Saisonalität der gewonnenen Partikel zu Protokoll genommen. Anschließend werden die Probenahmegefäße umgehend vom Drehkranz der Sinkstoffalle abgeschraubt und verschlossen. Die Lagerung der Proben auf dem Schiff, während des Transportes nach Kiel sowie im Labor erfolgt durchgehend bei ca. +4°C, etwa der Umgebungstemperatur während der Verankerungsdauer im Ozean.

Im Labor folgt als erster Aufarbeitungsschritt das sog. "Picken" der Probe. Darunter versteht man das Aussortieren derjenigen Organismen, die aktiv während der Probenahme in das Probenahmegefäß geschwommen sind. Diese sog. "swimmer" sind durch das zu diesem Zweck im Überstand gelöste Natriumazid verendet und würden den zu bestimmenden vertikalen, "passiven" Partikelfluß verfälschen (Lee et al., 1988; Michaels et al., 1990). Die Unterscheidung zwischen "swimmern" und den passiv als Teil des Partikelflusses in die Probe gelangten Organismen ist problematisch, zumal die Probe wegen der Kontaminationsgefahr nicht mikroskopisch untersucht werden kann. Unter Reinluftbedingungen wird daher sämtliches mit bloßem Auge identifizierbares Zooplankton mithilfe einer Pinzette aus der Probe entfernt.

Beim Aussortieren der "swimmer" werden somit auch passiv in die Probe sedimentierte Organismen entfernt, was zu einer Unterbestimmung des Partikelflusses führen würde. Dieser Fehler wird z.T. kompensiert durch das Belassen aufgrund ihrer Größe nicht erkennbaren Zooplanktons in der Probe. Diese Vorgehensweise ist bezüglich der Zusammensetzung der Sinkstoffprobe - z.B. für Aminosäuren (Lundgreen, 1996) - nicht unproblematisch. Bei den aus den Sinkstoffproben entfernten Organismen handelt es sich im wesentlichen um Copepoden und Amphipoden.

Nach der Entnahme eines repräsentativen Pipettensplits (2 ml) für planktologische Spezialuntersuchungen wird die "gepickte" Probe zweimal für 20 Minuten bei 4000 U/min (ca. 34000 ms^{-2}) und 4°C zentrifugiert und so die wäßrige von der partikulären Phase grob getrennt. Während der Überstand nun für chemische Einzeluntersuchungen zur Verfügung steht, wird der partikuläre Rückstand noch von seinem restlichen Wassergehalt befreit. Die Trocknung der Partikel hat gegenüber dem häufig verwendeten "Feuchtsplitten" zwei Vorteile:

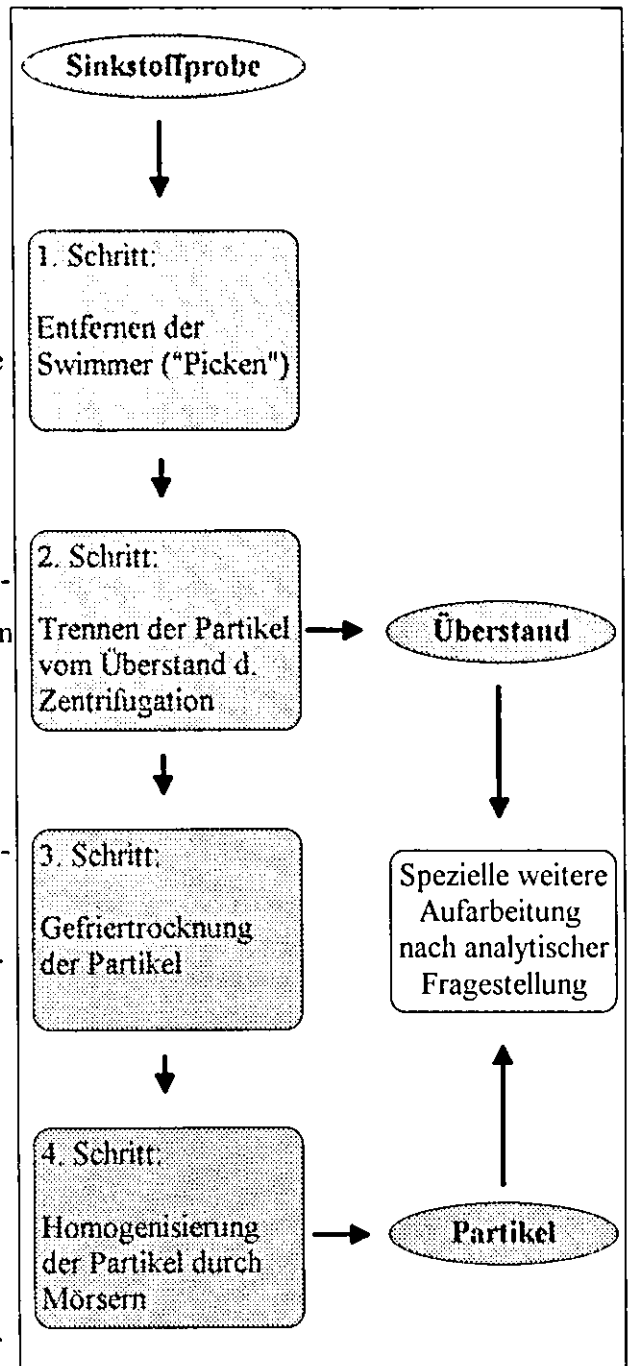


Abb. 6: Allgemeine Aufarbeitung der Sinkstoffproben

a) Es ist eine genauere Bestimmung des Trockengewichtes und damit der hieraufbezogenen Gehalte chemischer Parameter in jeder Probe möglich. Auch geringfügige saisonale Unterschiede im vertikalen Massenfluß sind beschreibbar.

b) Getrocknetes partikuläres Material kann durch intensives Mörsern (Achatmörser) gut homogenisiert werden, was die Entnahme repräsentativer Unterproben für die Einzeluntersuchungen ermöglicht.

Die hier angewandte Gefriertrocknung stellt eine äußerst kontaminationsarme und schonende Methode dar. Das Probenmaterial wird auf -50°C vorgekühlt und das Restwasser durch Erzeugung eines Hochvakuums (ca. 0,1 mbar) verdampft. Eine herkömmliche Trocknung der Partikel durch Erwärmung der Probe in einem Ofen würde u.U. die chemische Zusammensetzung verändern. Eine Wärmezufuhr ist insbesondere für die wegen ihres ungesättigten Zustands thermisch instabilen Methylketone zu vermeiden. Zudem wäre die Kontaminationsgefahr bei einem solchen Verfahren beträchtlich. Bei der Wägung der getrockneten Probe muß berücksichtigt werden, daß bei der Gefriertrocknung eine nicht unerhebliche Menge im Meerwasser gelöster Salze auskristallisiert. Diese Tatsache führt zu einer Überbestimmung des Trockengewichts, was entsprechend korrigiert werden muß.

3.2.2. Aufarbeitung von Sedimentproben

Die Schritte für die Aufarbeitung der Sedimentproben sind die gleichen wie bei den von "schwimmern" befreiten Sinkstoffproben. Durch Zentrifugation bei einer Beschleunigung von 34000 ms^{-2} wird das enthaltende Porenwasser weitgehend abgetrennt. Der partikuläre Rückstand wird gefriergetrocknet und mit einem Achatmörser möglichst gut homogenisiert. Aus dem gemörserten Material werden die Unterproben für die Einzeluntersuchungen entnommen und bis zur Weiterverarbeitung bei -20°C tiefgefroren.

3.2.3. Extraktion der Proben

20-50 mg Trockengewicht einer feingemörserten Sinkstoffprobe oder ca. 200 mg einer Sedimentprobe werden in einem Zentrifugenglas mit 15 ml frisch destilliertem Dichlormethan im Ultraschallbad 20 Minuten extrahiert. Anschließend wird die Probe bei 4°C und einer Beschleunigung von 2000 g für 15 Minuten zentrifugiert, das Dichlormethan abpipettiert und die Extraktion mit dem partikulären Rückstand noch zweimal wiederholt. Die vereinigten Extrakte

werden auf ein Volumen zwischen 200 und 250 µl eingeeengt und bis zur Weiterverarbeitung in abgeschmolzenen Glasampullen bei -20 °C gasdicht verschlossen gelagert.

3.3. Chromatographie und Detektion

Die diesem Kapitel wird die Weiterverarbeitung der extrahierten Sinkstoff- bzw. Sedimentprobe nach der Probenextraktion beschrieben. Die abschließenden Schritte umfassen die Vortrennung des Gesamtextraktes durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) bis zur endgültigen Trennung und Quantifizierung durch Gaschromatographie in Verbindung mit einem Flammenionisations-Detektor (GC-FID). Vorweggenommen sei hier das FID-Gaschromatogramm des Prozedurblanks (Abb. 7). Die Konzentration des Hexatriacontans (interner Standard) beträgt 4 ng/µl. Bei allgemein kontaminationsarmer Arbeitsweise und Verwendung ausschließlich frisch destillierter Lösungsmittel treten im für die Alkenone wichtigen Retentionsbereich zwischen der 60. und 65. Minute keine störenden Signale auf.

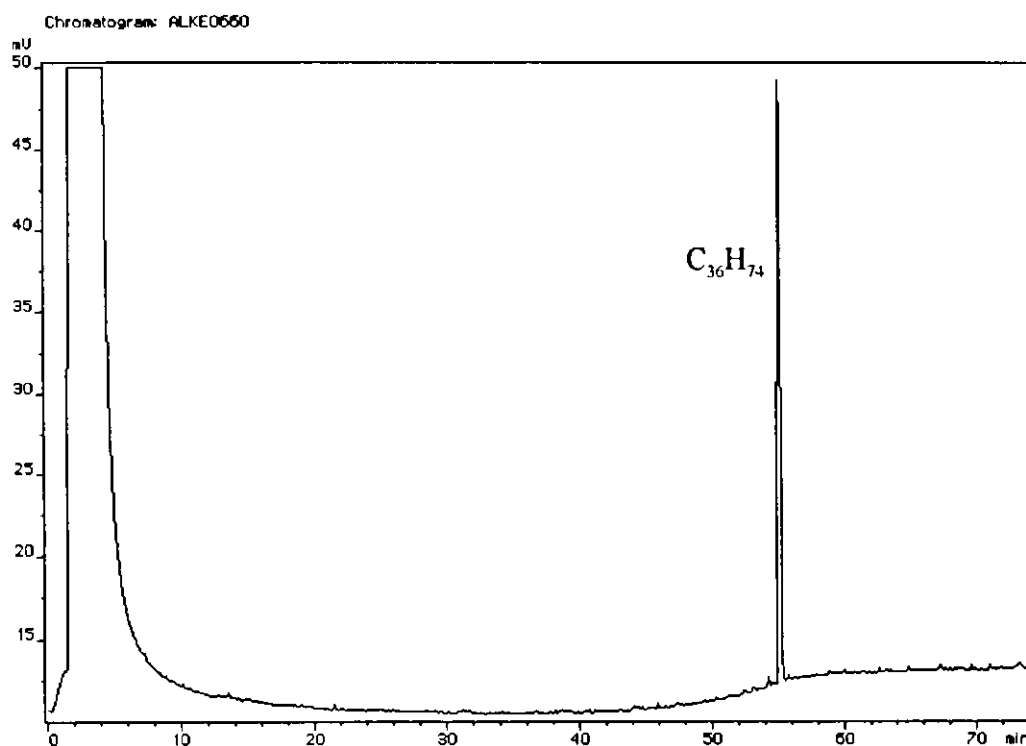


Abb. 7: FID-Gaschromatogramm eines Prozedurblanks (Extraktion, HPLC und GC-FID) unter Zugabe eines internen Standards ($C_{36}H_{74}$)

3.3.1. HPLC-Vortrennung

Die in Kap. 4.3. vorgestellten saisonalen Verläufe der U^k_{37} -Indizes zeigen auf allen Stationen eine sehr geringe Schwankungsbreite in ihren Absolutwerten. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, muß das direkt mit dem U^k_{37} -Index einer Probe verbundene Konzentrationsverhältnis zwischen den C_{37} -Methylketonen Heptatriaconta-15E,22E-dien-2-on ($C_{37,2}Me$) und Heptatriaconta-8E,15E,22E-trien-2-on ($C_{37,3}Me$) sehr genau bestimmt werden. Die maximal tolerierbare Fehlergrenze liegt bei 5 %. Eine HPLC-Vortrennung des nach Kap. 3.2.3. erhaltenen Dichlormethan-Extraktes nach dem Vorbild der Separierung nach Substanzklassen (Petrick et al., 1988) ist aus zwei Gründen zweckmäßig:

a) Durch die HPLC-Vortrennung werden die bei der analytischen Quantifizierung der Alkenone störenden Substanzklassen abgetrennt. Störend wirken sich insbesondere Wachsester und Fettsäuren aus, die durch die Extraktion der Sinkstoffe mit Dichlormethan ebenfalls in Lösung gegangen sind. Wachsester und Fettsäuren liegen im Extrakt zumeist in sehr viel höherer Konzentration vor als die Alkenone ($[Alkenone]/[Wachsester] = 1:1000$). Die Leistungsfähigkeit der HPLC-Vortrennung wird anhand einer bei L3 in 1000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffprobe demonstriert. Abb. 8 zeigt die GC-FID-Chromatogramme a) des nach Kap. 3.2.3. erhaltenen Gesamtextraktes und b) der nach der HPLC-Vortrennung die Alkenone beinhaltende Fraktion. Der Anteil der Alkenone an den insgesamt durch Flammenionisation detektierten Substanzen (mit Ausnahme des Lösungsmittels) in der injizierten Probenlösung steigt durch die HPLC in diesem Beispiel von 1 % auf über 16 %. Besonders hervorzuheben ist die Abtrennung des im FID-Chromatogramm des Gesamtextraktes (Abb. 8a) zwischen der 40. und 60. Minute erkennbaren Substanzgemisches. Durch die HPLC-Vortrennung wird das aus der Überladung der Kapillarsäule resultierende erhöhte Grundniveau der Basislinie im für die Alkenone relevanten Retentionsbereich deutlich abgesenkt. Das störende "Rauschen" der Basislinie wird reduziert, was zu stabilen Retentionszeiten und gut integrierbaren FID-Signalen führt. Die zur sicheren Detektion und Quantifizierung von Alkenonen insbesondere bei Sedimentproben notwendige intensive Einengung des Extraktes auf wenige μl Probenvolumen wird durch die HPLC-Vortrennung unproblematisch.

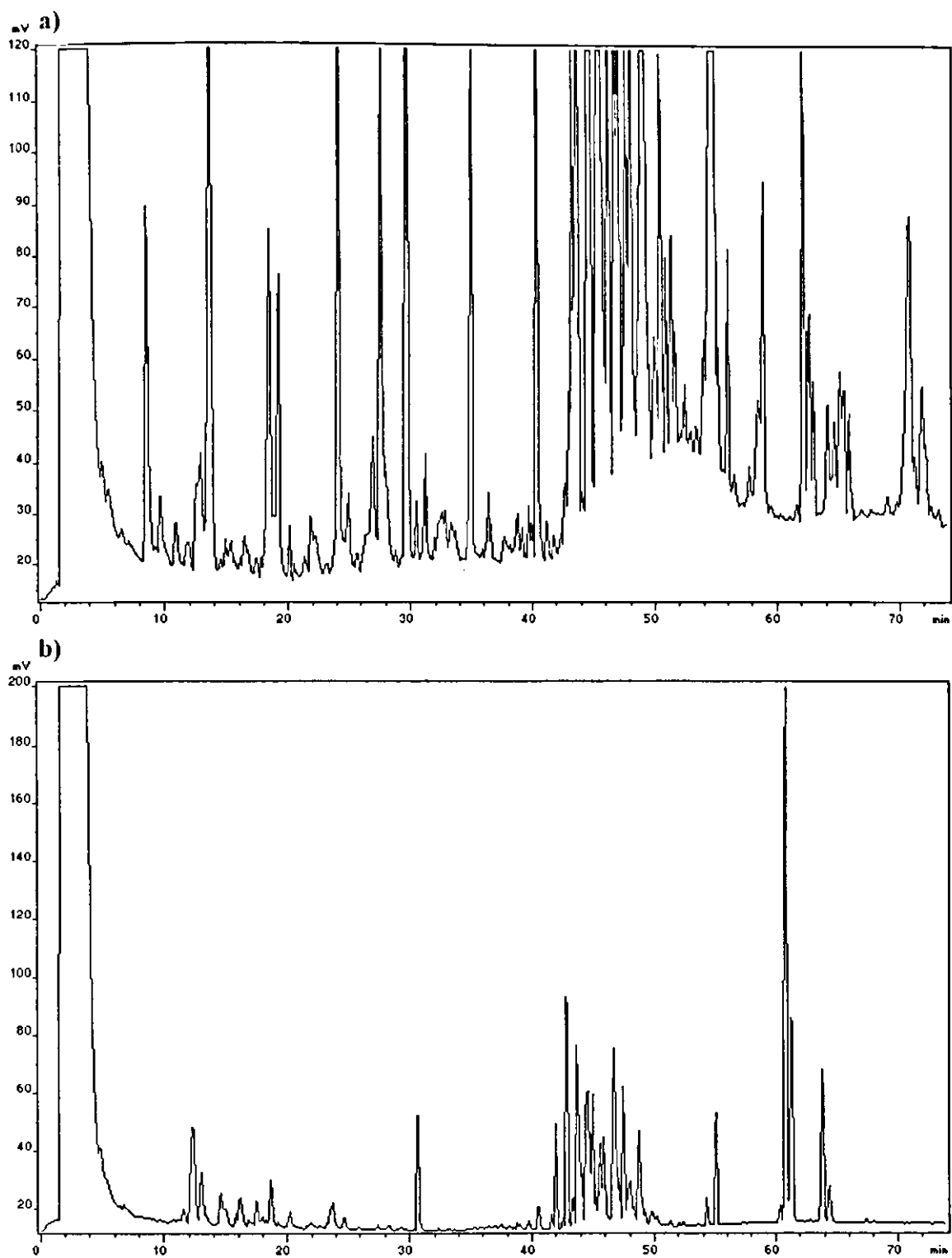


Abb. 8: GC-FID-Chromatogramme **a)** des Gesamtextraktes und **b)** der Fraktion, die nach der HPLC-Trennung die Alkenone enthält

b) Die auch bei sorgfältigster gaschromatographischer Trennung mit den Alkenonen koelutierenden Fettsäuremethylester (Marlowe et al., 1984) werden durch die HPLC-Vortrennung schon im Vorfeld abgetrennt. Dadurch wird erreicht, daß beide für die Berechnung des U^k_{37} -Indizes notwendigen Methylketone als Einzelverbindungen und daher mit hoher

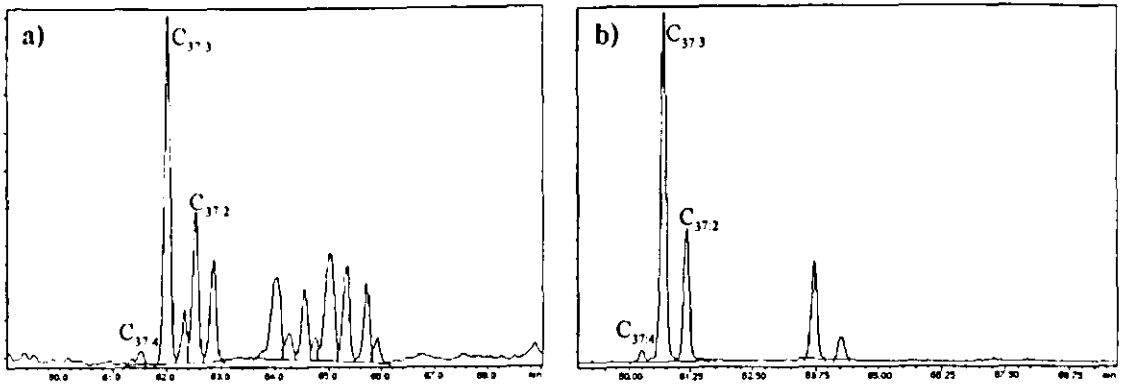


Abb. 9: Ausschnitte aus GC-FID-Chromatogrammen a) des Gesamtextraktes und b) der Fraktion, die nach der HPLC-Vortrennung die Alkenone enthält

Genauigkeit quantifiziert werden können. Abb. 9 zeigt den für die Alkenone relevanten Retentionsbereich zwischen der 59. und 69. Minute der Chromatogramme aus Abb. 8. Die C_{37} -Alkenone sind nach der HPLC-Vortrennung (Abb. 9b) als singuläre FID-Signale quantifizierbar.

Die im folgenden näher beschriebene HPLC-Methode bietet eine leistungsfähige Alternative zur bisher angewandten basischen Verseifung der störenden Wachs- und Fettsäuremethylester (Conte et al., 1992). Ein quantitativer Reaktionsumsatz wird durch sechsstündiges Erhitzen des in einmolarer methanolischer Kaliumhydroxidlösung aufgenommenen Extraktes auf 90 °C erzielt. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung des nach Kap. 3.2.3. erhaltenen Gesamtextraktes werden jedoch vielfältige, je nach Probe individuelle Konkurrenzreaktionen befürchtet. Denkbar wäre eine nucleophile Addition am Carbonyl-Kohlenstoff (Elektrophil) des Alkenons durch ein Carbanion (Nucleophil) im Sinne einer Aldoladdition (Abb. 10). Die Carbanionen können sich bei der basischen Verseifung aus CH-aciden Molekülen wie im Extrakt anwesenden Halogen- oder Carbonylverbindungen bilden. Zudem ist eine Acetalisierung des Alkenons durch die im Überschuß vorhandenen Methanolat-Anionen zu befürchten.

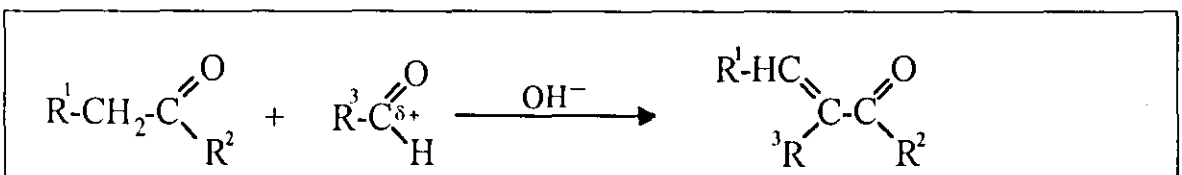


Abb. 10: Basisch katalysierte Aldol-Addition mit anschließender Kondensation

Die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) stellt eine Weiterentwicklung der herkömmlichen (Niederdruck-)Säulen-Chromatographie (LC) dar. Bei der HPLC wird der Eluent unter hohem Eingangsdruck (100-500 bar) in die im Vergleich zur LC sehr dicht mit der stationären Phase gepackte Säule gepumpt. Die Trennleistung beruht im vorliegenden Fall auf unterschiedlich starker Adsorption der in einem Laufmittel (mobile Phase) gelösten Verbindungen an unmodifiziertem Kieselgel (stationären Phase). Hierfür sind die jeweiligen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an der Grenzschicht zwischen stationärer und mobiler Phase verantwortlich. Kieselgel ist eine unter dem Elektronenmikroskop kugelförmig wirkende Polykieselsäure mit der ungefähren Zusammensetzung $(\text{SiO}_2)_x$. Neben den chemischen Eigenschaften der stationären Phase kommt der Wahl des Eluenten eine entscheidende Bedeutung zu. Häufig zum Einsatz kommt die sog. Gradient-Elution, bei der während der Chromatographie die Polarität des Laufmittels kontinuierlich oder stufenweise geändert wird.

Tab. 7: HPLC-Konfiguration

HPLC-Pumpe	Constametric I, Milton Roy
Injektor	250 µl - Probenschleife
Trennsäule	unmodifiziertes Kieselgel (200x4 mm)
Fließgeschwindigkeit	1 ml/min

Die HPLC eignet sich besonders zur Trennung nicht unzersetzt oder erst bei extrem hoher Temperatur verdampfbarer Substanzen wie z.B. Aminosäuren. Solche Verbindungen können entweder überhaupt nicht oder erst nach aufwendiger Derivatisierung der Gaschromatographie zugänglich gemacht können. Die HPLC kann neben der analytischen auch zur präparativen Trennung von Substanzgemischen eingesetzt werden. Die Anwendung in dieser Arbeit beschränkt sich auf eine Trennung der im Dichlormethanextrakt (Kap. 3.2.3.) enthaltenen Substanzen nach Verbindungsklassen. Zu diesem Zweck ist eine Optimierung der Methode nach Petrick et al. (1988) in bezug auf die Separierung von Alkenonen durchgeführt worden. Zum Einsatz kommt eine dreistufige Gradient-Elution (Abb. 11). Die Lösungsmittelstärke (Engelhardt, 1975) des Eluenten steigt während der Chromatographie an. Das zu Beginn der HPLC verwendete relativ unpolare Lösungsmittelgemisch aus 20 % Dichlormethan in Hexan eluiert die mit dem Extrakt auf die Trennsäule aufgetragenen Wachsester vollständig. Erst die

noch moderate Anhebung der Lösungsmittelstärke durch Erhöhung des Anteils an Dichlormethan mobilisiert die Alkenone. Beim anschließenden "Spülen" der Trennsäule mit reinem Ace-

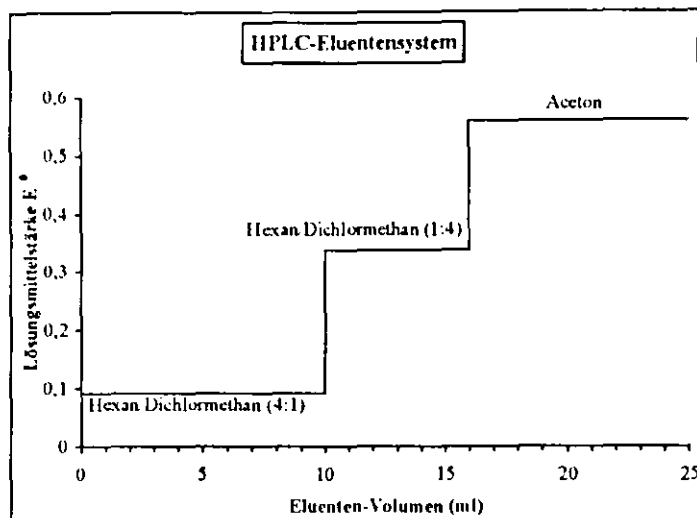


Abb. 11: Für die HPLC-Vortrennung verwendetes dreistufiges Eluentensystem

ton eluieren auch die polareren Verbindungen einschließlich der problematischen C_{36} -Fettsäuremethylester. Das die Säule während der Chromatographie verlassene Eluat wird in vier Fraktionen (Tab. 8) aufgefangen. Die erste Fraktion (0-4 ml) wird wegen des vorhandenen gerätespezifischen Totvolumens von ca. 6 ml im Normalfall verworfen. Das Auffangen dieser "Sicherheits"-Fraktion sowie das großzügige "Schneiden" der nachfolgenden drei Eluat-Fractionen

(Tab. 8) ist notwendig, weil in der verwendeten Gerätekonfiguration kein Detektor enthalten ist. Der Trennerfolg kann erst durch die abschließende Gaschromatographie kontrolliert werden. Bei dem hier angewandten Verfahren sind die Alkenone in der dritten Fraktion enthalten (Tab. 8).

Tab. 8: Schneiden der HPLC-Fractionen

Fraktion	Bereich	Stoffgruppen
1. Fraktion	0-4 ml	Vorfraktion, im Normalfall reines Lösungsmittelgemisch
2. Fraktion	4-14 ml	Alkane, Alkene, <u>Wachsester</u> u.a.
3. Fraktion	14-20 ml	<u>Alkenone</u> u.a.
4. Fraktion	20-30 ml	<u>Fettsäuren und deren Methylester</u> , Alkohole, Sterole u.a.

3.3.2 Identifizierung und Quantifizierung durch GC-FID

Bei der Gaschromatographie (GC) handelt es sich um eine Methode zur analytischen Trennung eines in der Gasphase vorliegenden Stoffgemisches. Der zur Quantifizierung der Alkenone verwendete Geräteaufbau ist in Abb. 12 schematisch dargestellt:

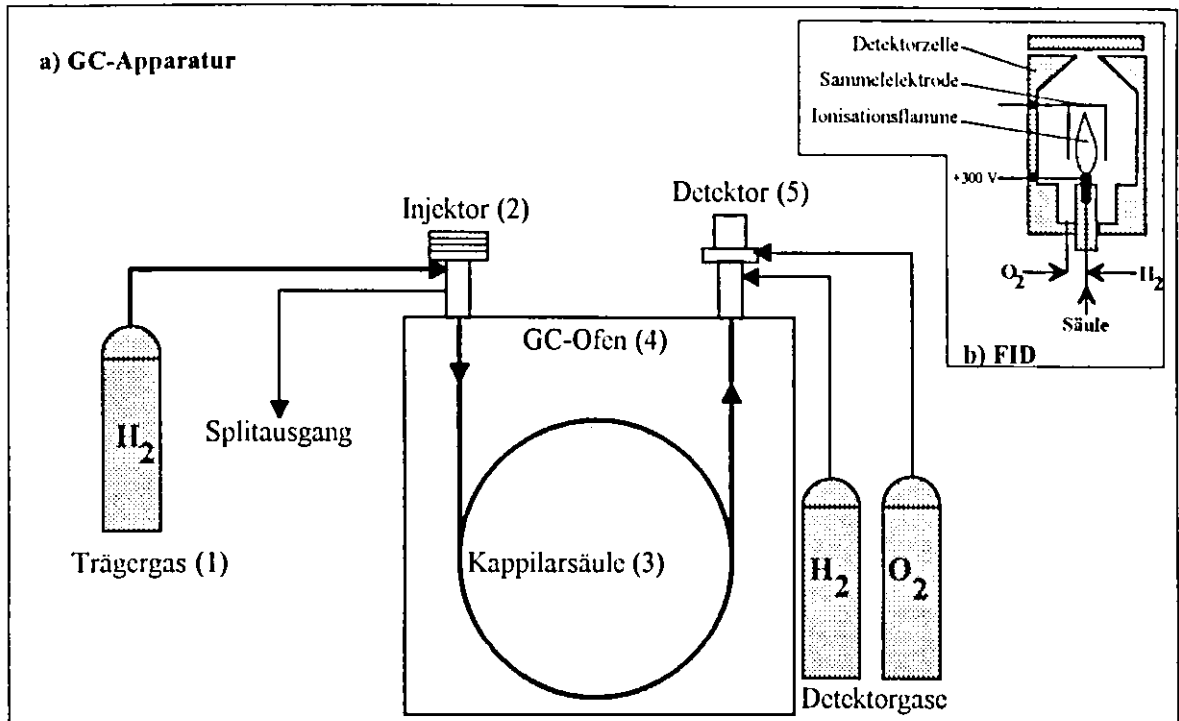


Abb.12: a) Zur Gaschromatographie verwendete Apparatur mit b) FID (Flammen-Ionisations-Detektor)

Nr.	Gaschromatograph	Carlo Erba 4110
1	Trärgas	Wasserstoff (2 ml/min)
2	Injektor	split/splitless
3	Trennsäule	HP Ultra 1 (50m x 0,32 mm x 0,17 µm), 100% Methylsilikon
4	Säulenofen / Temperaturprogramm	140-300 °C (3°C/min), 25 min isotherm
5	Detektor (Abb. 12b)	Flammen-Ionisations-Detektor (FID)
6	Auswerteprogramm	ChromStar 3.26

2 µl des in Hexan gelösten Substanzgemisches werden quantitativ durch ein selbstdichtendes Septum hindurch über einen auf 310 °C erhitzten Injektor in den Trägergasstrom (H_2) und damit auf die Trennkapillare überführt. Der Injektor erlaubt aufgrund seiner Bauweise eine stromteilerlose Probenaufgabe ("splitless injection"), um die in geringer Menge vorhandenen Alkenone überhaupt detektieren zu können. Bei dieser speziellen Technik zur Analyse von

Spurenkomponenten muß eine Überlastung der Trennsäule durch uninteressante Hauptkomponenten verhindert werden. Gerade dazu dient die in Kap. 3.3.2. beschriebene HPLC-Vortrennung. Nach der Chromatographie werden die im Idealfall als Einzelsubstanzen den FID (Abb. 12b) erreichenden Moleküle durch eine Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme ionisiert. Der durch diese Ionisation zusätzlich zwischen zwei Elektroden fließende Ionenstrom ist die Meßgröße, mit welcher der Massentransport einer organischen Substanz durch die Detektorflamme quantifiziert wird. Die Änderung der Elektrodenspannung wird über einen angeschlossenen A/D-Wandler als Chromatogramm sichtbar gemacht. Der FID zeichnet sich insbesondere durch seinen sehr hohen linearen Meßbereich (10^7) aus, in dem das Umsetzungsverhältnis Signal/Substanzmenge konstant ist (Schomburg, 1977). Die Nachweisgrenze für Alkenone liegt bei ca. 200 pg.

Die zu analysierenden Einzelsubstanzen müssen unzersetzt verdampfbar sein. Organische Moleküle sind im Vergleich zu vielen anorganischen Verbindungen zumeist thermisch relativ instabil sind. Daher beschränkt sich die routinemäßig angewandte Gaschromatographie normalerweise auf Inhaltsstoffe mit einem Molekulargewicht bis ca. 300 g/Mol und damit vergleichsweise niedrigem Siedepunkt. Die Schwierigkeiten bei der gaschromatographischen Analyse der Alkenone liegen in den sehr hohen, sich bei einer Differenz von weniger als 0,4 % kaum unterscheidenden Molekulargewichten von 528 g/Mol für Heptatriaconta-8E,15E,22E-trien-2-on ($C_{37,3}Me$) und 530 g/Mol für Heptatriaconta-15E,22E-dien-2-on ($C_{37,2}Me$). Thermisch hoch belastbare Trennsäulen sind mittlerweile erhältlich. Zur Vermeidung thermischer Reaktionen der Alkenone z.B. mit dem Trägergas (Reduzierung der Doppelbindungen oder Ketogruppe durch Wasserstoff) sollte jedoch die Säulentemperatur während der Chromatographie das Normalmaß nicht übersteigen. Um die Alkenone dennoch gaschromatographisch analysieren zu können, wird die Ofentemperatur nach langsamem Anstieg für längere Zeit bei 300 °C konstant gehalten. Dieses wirkt sich zwar nachteilig auf die Signalbreite und damit auch auf das Detektionslimit aus, jedoch werden beide Alkenone trotz ihrer großen Ähnlichkeit bezüglich ihrer Molekulargewichte und chemischer Strukturen (Polarität) komplett voneinander getrennt (Abb. 9b). Eine reproduzierbare Quantifizierung ist möglich.

Die Alkenone $C_{37,2}Me$ und $C_{37,3}Me$ werden anhand von Einzel-Standards quantifiziert die von der Arbeitsgruppe Prof. Eglinton, Bristol (UK) zur Verfügung gestellt worden sind. Abb. 12 zeigt das Gaschromatogramm (FID) eines Gemisches aus den beiden C_{37} -Alkenonstandards

(jeweils 9 ng/ μ l) sowie Hexatriacontan (n - $C_{36}H_{74}$, 5 ng/ μ l). Letztere Substanz wird jeder Probe als interner Standard vor der Injektion zugegeben, um Abweichungen z.B. bezüglich des Injektionsvolumens oder der Retentionszeit zu erkennen.

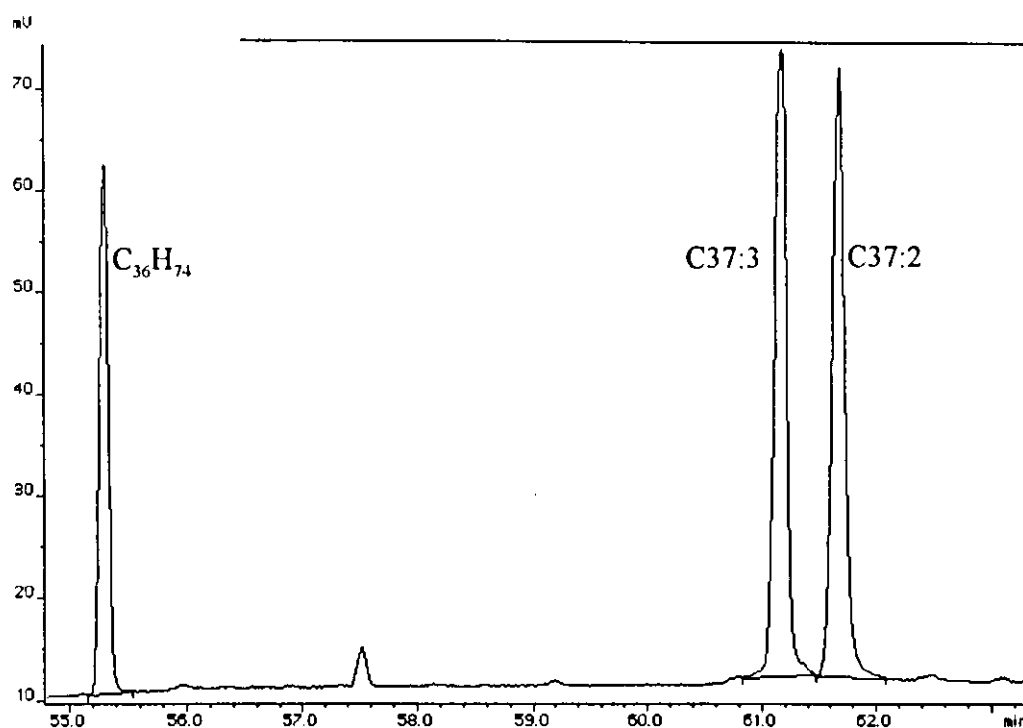


Abb. 13: FID-Gaschromatogramm eines Alkenonstandards ($C_{37.2}$ und $C_{37.3}$) mit $C_{36}H_{74}$ als internem Standard

4. Ergebnisse

Vorgestellt werden die auf drei Positionen im Nordostatlantik - 53°N/21°W, 47°N/20°W und 33°N/21°W - gewonnenen Ergebnisse aus Sinkstoff- sowie Sedimentproben verschiedener Tiefenhorizonte. Die den Abbildungen zugrunde liegenden genauen Meßwerte in bezug auf die Alkenone sind in den ebenfalls in diesem Kap. 4. enthaltenden Datentabellen aufgeführt. Aus jeder Partikelprobe werden der Alkenonfluß während des Probenahmezeitraums sowie der Alkenongehalt in den Sinkstoffen bestimmt. Aus dem Verhältnis der zwei- und dreifach ungesättigten Alkenone $C_{37,2}Me$ und $C_{37,3}Me$ wird aus jeder Sinkstoff- und Sedimentprobe der $U^{k'}_{37}$ -Index bestimmt. Er hat eine große Bedeutung als Paläothermometer (Kap. 2.1.1.) im Sediment. Beschrieben werden diese drei Parameter - Alkenonfluß, Alkenongehalt und $U^{k'}_{37}$ -Index für jede Verankerungsposition in ihrem saisonalen Verlauf, in ihrer Änderung mit der Tiefe sowie in bezug auf ihre interannuellen Variabilität. Ein regionaler Vergleich der gewonnenen Daten wird in Kap 5.1. durchgeführt. Alkenongehalt und $U^{k'}_{37}$ -Index der auf der jeweiligen Position im Beobachtungszeitraum insgesamt gewonnenen Sinkstoffe werden mit den Werten im Oberflächensediment verglichen. Die Ergebnisse bei der Klärung folgender Fragen beitragen:

- a) Alkenonflüsse: Wann und in welchem Ausmaß finden Sedimentationsereignisse bezüglich alkenonproduzierender Coccolithophoriden, im NO-Atlantik überwiegend *Emiliana huxleyi*, statt?
- b) Alkenongehalte: Welchen Anteil hat *Emiliana huxleyi* am Sedimentationsgeschehen und wie hoch ist der Anteil des auf diese Art entfallenen Kalzits am Kalziumkarbonatgehalt der Sinkstoffe?
- c) $U^{k'}_{37}$ -Index: Kann der $U^{k'}_{37}$ -Index einen Hinweis auf den Frischegrad von in der Tiefsee gefangenen Sinkstoffen geben? Sind die im Oberflächensediment bestimmbaren $U^{k'}_{37}$ -Indizes vergleichbar mit denen der aktuell sedimentierenden Partikel? Welche jahreszeitliche Temperatur wird im Oberflächensediment als $U^{k'}_{37}$ -Index "abgebildet"?

4.1. Alkenonflüsse

Die im Sinkstoffallenmaterial analysierten unverzweigten, ungesättigten C_{37} -Methylketone sind, wie in Kap. 2.2. beschrieben, spezifische Biomarker für wenige Arten von

Coccolithophoriden. Im Untersuchungsgebiet, dem Nordostatlantik, dominiert innerhalb dieser Gruppe die zum Nanoplankton gehörende Art *Emiliania huxleyi*. Diese Alge kommt als wichtiger pflanzlicher Produzent biogenen Kalziumkarbonats (Kalzit) in Betracht (Kap. 2.2.1.2.). Die Bilanzierung der Alkenonflüsse aus der ozeanischen Deckschicht in die Tiefsee ermöglicht Rückschlüsse auf das Sedimentationsgeschehen von *Emiliania huxleyi* und des durch diese Art transportierten Kalzits. In Kap. 4.1. werden die quantifizierten Alkenonflüsse in Verbindung mit denen der Gesamtmasse, des Kalziumkarbonats sowie des POCs für drei Positionen im Nordostatlantik über einen z.T. mehrjährigen Zeitraum vorgestellt. Dabei werden vorerst die saisonalen und, wo möglich, interannuellen Schwankungen beschrieben. Der im folgenden dargestellte Fluß einer Komponente gibt keinen Hinweis auf deren Konzentration in der Sinkstoffprobe. Tiefenabhängige Unterschiede in der Zusammensetzung des gefangenen Materials werden erst bei der Betrachtung der Alkenongehalte in Kap. 4.2. verdeutlicht.

4.1.1 Station L3 (53°N, 21°W)

In Abb. 14 sind die Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse der am nördlichsten gelegenen Langzeitverankerung L3 bei 53°N für einen fast zweijährigen Zeitraum von September 1993 bis Juni 1995 in 1000 m (a) und 2200 m (b) Tiefe dargestellt. Abb. 14c zeigt den saisonalen Verlauf des gemessenen Alkenonflusses in beiden Tiefen im gleichen Zeitraum. Eine exakte zeitliche Zuordnung der Meßwerte läßt sich Tab. 9 entnehmen. Während der etwa einmonatigen Lücke im Sommer 1994 wurden die Probenflaschen an den Sinkstofffallen ausgetauscht und die Verankerung erneut ausgelegt. Insgesamt sind 58 auf dieser Position gewonnene Sinkstoffproben mit jeweiligen Fangintervallen zwischen zwei und acht Wochen aufgearbeitet worden.

Die abgebildeten Stoffflüsse zeigen allesamt einen qualitativ nicht überraschenden saisonalen Verlauf. Relativ hohen Werten zwischen April und Oktober stehen niedrige Werte im Winter gegenüber. In den Monaten allgemein geringen Phytoplanktonwachstums zwischen Oktober und März beider Jahre beträgt der Alkenonfluß in 1000 m wie auch in 2200 m Tiefe maximal um 100 ng/m²d. Stark unterschiedliche Werte werden im Jahresvergleich für die Frühlingsmonate April/Mai verzeichnet. Das im Mai 1994 erreichte Niveau von 500-1000 ng/m²d wird bei

geringfügigen Schwankungen während des gesamten Sommers gehalten, ohne daß punktuelle Spitzenwerte im Alkenonfluß auf besondere Ereignisse bezüglich der Sedimentation von *Emiliani huxleyi* hinweisen. Anders ist die Situation im Mai 1995. Hier steigen nach äußerst geringen Alkenonflüssen noch einen Monat zuvor diese auf Werte von bis zu 4500 ng/m²d steil an. Aber nicht nur der sehr hohe Absolutwert deutet auf die Sedimentation einer ausgeprägten Blüte von *Emiliana huxleyi* hin. Die Vegetation einer Algenblüte dauert nur wenige Wochen an. Ihre anschließende Sedimentation sollte sich daher, wie auf dieser Position im Mai 1995 tatsächlich beobachtet, in einer nur kurz andauernden, dafür aber erheblichen Erhöhung des gemessenen Alkenonflusses auswirken. Hier wird der Vorteil von Alkenonen als artenspezifische Biomarker für die Erkennung einzelner Blüteereignisse deutlich. Unspezifische Meßgrößen, wie z.B. der Gesamtmassen- oder Kalziumkarbonatfluß, verlieren durch Überlappung von unterschiedlichsten Sedimentationsereignissen an Feinstruktur und ermöglichen ausschließlich einen Überblick über die Gesamtsituation. Ein wichtiges Ergebnis für diese Position ist die starke inter-annuelle Variabilität bezüglich sedimentierender und damit auch an der Oberfläche wachsender Blüten von *Emiliana huxleyi*. Die Betrachtung der Alkenongehalte auf dieser Position in Kapitel 4.2.1. wird dafür weitere Anhaltspunkte liefern.

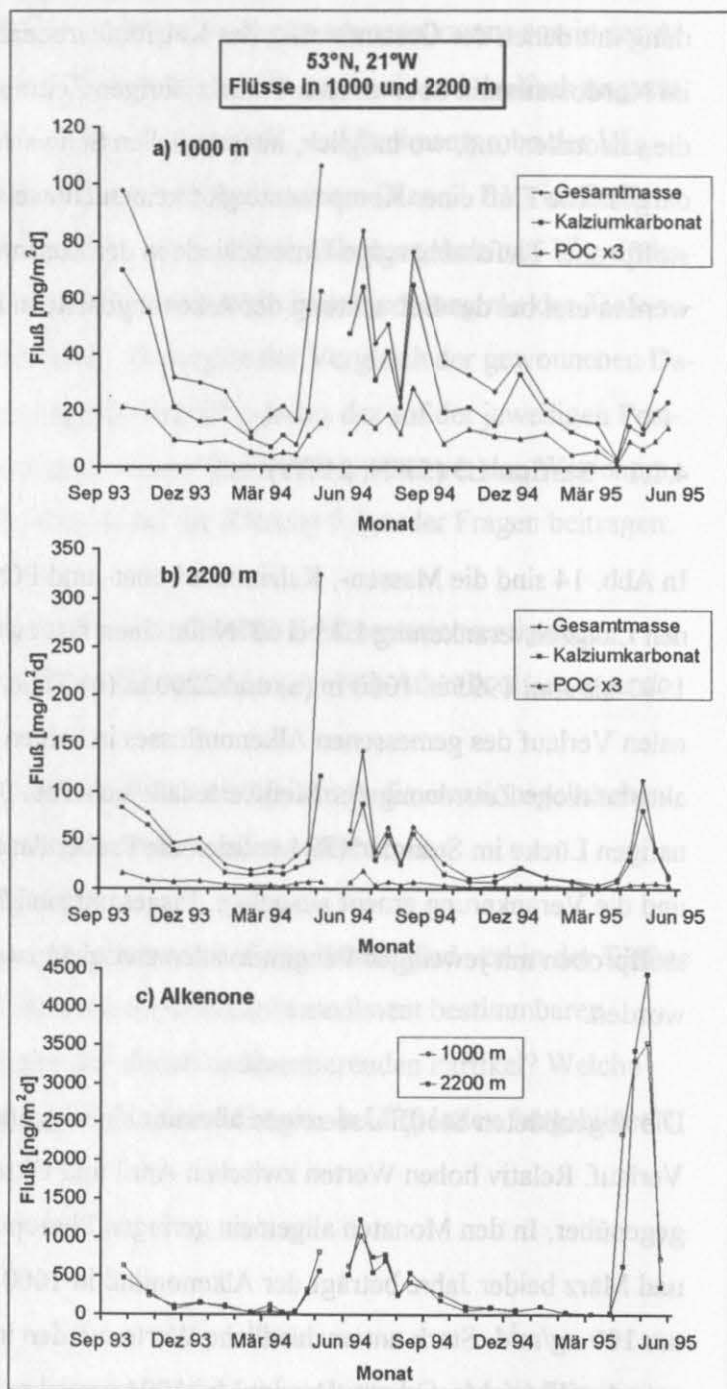
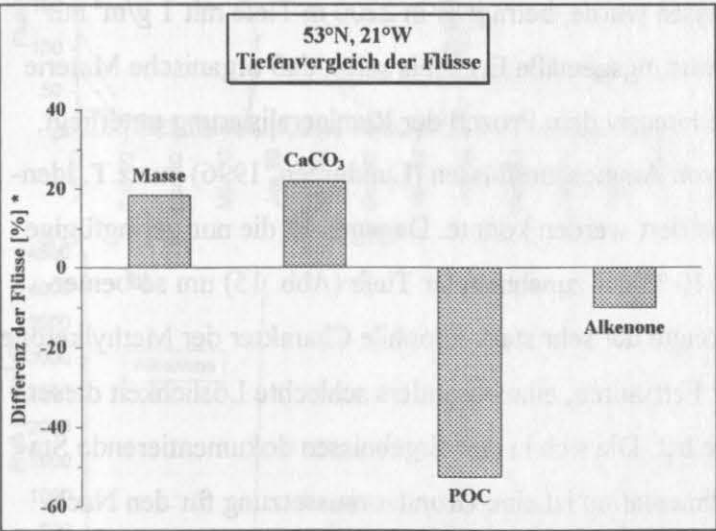


Abb. 14: Die Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse in a) 1000 m und b) 2200 m Tiefe sowie c) die Alkenonflüsse in beiden Tiefen von September 1993 bis Juni 1995 bei L3

Tab. 9: Alkenonflüsse auf Station L3 in 1000 m und 2200 m Tiefe

L3-93 Fangintervall von-bis	Alkenonfluß [ng/m²d]		L3-94 Fangintervall von-bis	Alkenonfluß [ng/m²d]	
	1000 m	2200 m		1000 m	2200 m
27.09.-26.10.93	635	476	16.06.-30.06.94	631	517
26.10.-24.11.93	242	287	30.06.-14.07.94	1.026	1.233
24.11.-23.12.93	114	70	14.07.-28.07.94	747	551
23.12.-21.01.94	159	148	28.07.-11.08.94	784	0
21.01.-19.02.94	93	115	11.08.-25.08.94	256	264
19.02.-20.03.94	29	25	25.08.-22.09.94	423	539
20.03.-03.04.94	125	50	22.09.-20.10.94	269	184
03.04.-17.04.94	32	22	20.10.-17.11.94	106	57
17.04.-01.05.94	37	39	17.11.-15.12.94	91	89
01.05.-15.05.94	332	284	15.12.-12.01.95	59	44
15.05.-29.05.94	818	566	12.01.-09.02.95	n.d.	100
Wechsel der Verankerung			09.02.-09.03.95	20	26
			09.03.-06.04.95	2	n.d.
			06.04.-20.04.95	2	17
			20.04.-04.05.95	2.343	632
			04.05.-18.05.95	3.299	3.429
			18.05.-01.06.95	3.532	4.433
			01.06.-15.06.95	737	358

In beiden Beprobungstiefen wird der saisonale Verlauf des Alkenonflusses qualitativ nahezu identisch abgebildet. Im Zeitraum von April bis Juni 1995 kann man eine leichte Verzögerung mit zunehmender Tiefe beobachten. Bei den übrigen in Abb. 14 dargestellten Flüssen werden



*Differenz [%] = (Fluß_{2200 m} × 100 / Fluß_{1000 m}) - 100
Positive Differenz = Höherer Fluß in 2200 m Tiefe

Abb. 15: Prozentuale Differenz* zwischen den in 2200 m und 1000 m Tiefe im Gesamtzeitraum von September 1993 bis Juni 1995 registrierten Massen-, Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenonflüssen bei L3

in beiden Tiefen ebenfalls parallele Gänge festgestellt. Die Oberfläche-neinzugsgebiete beider Sinkstoffallen müssen daher in der Weise gekoppelt sein, daß die für die Primärproduktion wesentlichen Faktoren wie Wassertemperatur oder Nährstoffgehalt zu jeder Zeit vergleichbar sind. Dadurch finden in beiden Regionen zeitgleich Blüten von *Emiliania huxleyi* statt, deren Sedimentation im Mai 1995 beobachtet wird. Ein lateraler Eintrag von Alkenonen aus größerer Entfernung,

z.B. vom europäischen Schelf, in die in 2200 m Tiefe verankerte Sinkstoffalle würde sich in einem differierenden qualitativen saisonalen Verlauf des Alkenonflusses in beiden Tiefen ausdrücken. Allerdings wird bei 53°N im beobachteten knapp zweijährigen Verankerungszeitraum eine Zunahme des Massenflusses mit der Tiefe um insgesamt 18 % und des Kalziumkarbonatflusses um 22 % bei gleichzeitig "erwarteter" Abnahme der POC- und Alkenonflüsse beobachtet (Abb. 15). Zur Erklärung dieses insbesondere bei 33°N (vgl. Kap. 4.1.3.) sich ähnlich darstellenden Sachverhaltes sind zwei Szenarien denkbar. Sie werden hier kurz erwähnt und in Kap. 5.2. eingehend diskutiert:

- a) Die in 1000 m und 2200 m Tiefe verankerten Sinkstoffallen haben unterschiedliche Oberflächen-Einzugsgebiete. Im Einzugsgebiet der tiefer positionierten Falle findet eine intensivere Bildung von Sinkstoffen in der euphotischen Zone statt, so daß der Partikelexport entsprechend größer ist.
- b) Die in 2200 m Tiefe positionierte Sinkstoffalle ist in nur 800 m Abstand zum Meeresboden verankert. Aus dem Sediment resuspendiertes partikuläres Material wird durch Tiefenströmungen aufgewirbelt und gelangt so in die Probenahmegefäße.

Während für den POC-Fluß - bezogen auf den gesamten Verankerungszeitraum von fast zwei Jahren - in 1000 m Tiefe 2 g/m² gemessen wurde, beträgt er in 2200 m Tiefe mit 1 g/m² nur noch die Hälfte (Abb. 15). Dieses erwartungsgemäße Ergebnis zeigt, daß organische Materie bei ihrem Weg durch die Wassersäule intensiv dem Prozeß der Remineralisierung unterliegt, wie z.B. anhand der Quantifizierung von Aminosäureflüssen (Lundgreen, 1996) aus z.T. identischem Sinkstoffallenmaterial demonstriert werden konnte. Dagegen ist die nur geringfügige Abnahme des Alkenonflusses um nur 10 % mit zunehmender Tiefe (Abb. 15) um so bemerkenswerter. Verantwortlich hierfür könnte der sehr stark lipophile Charakter der Methylketone sein, der, verglichen mit Amino- oder Fettsäuren, eine besonders schlechte Löslichkeit dieser Stoffgruppe im Meerwasser zur Folge hat. Die sich in den Ergebnissen dokumentierende Stabilität der Alkenone während der Sedimentation ist eine Grundvoraussetzung für den Nachweis dieser Moleküle in bis zu 500000 Jahre alten Sedimentproben bei der Verwendung als Paläothermometer.

4.1.2 Station L2 (47°N, 20°W)

Abgesehen von einer vierteljährigen Unterbrechung im Spätsommer 1993, liegen bei L2 für eine Probenahmetiefe von 2000 m Ergebnisse aus einer dreijährigen Zeitreihe von Juni 1992 bis Juni 1995 vor. Ergänzt werden sie durch Daten aus dem Probenmaterial einer parallel in 3500 m Tiefe von Juni 1992 bis Mai 1993 verankerten Sinkstoffalle auf dieser Position, so daß für diesen Zeitraum ein Tiefenvergleich der untersuchten Stoffflüsse durchgeführt werden kann. Eine in 1000 m Tiefe positionierte Sinkstoffalle mit Probenahmeintervallen von nur je acht Tagen soll die in diesem Zeitraum erwarteten Sedimentationsereignisse hoch auflösen. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel ebenfalls kurz zusammengefaßt. Eine Zusammenstellung sämtlicher auf dieser Position gewonnener Meßwerte enthält Tab. 10. Insgesamt sind 57 Sinkstoffproben bezüglich der Alkenonproblematik für die Position 47°N/20°W analysiert worden. Die aus ihnen bestimmten Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse werden ebenfalls graphisch dargestellt.

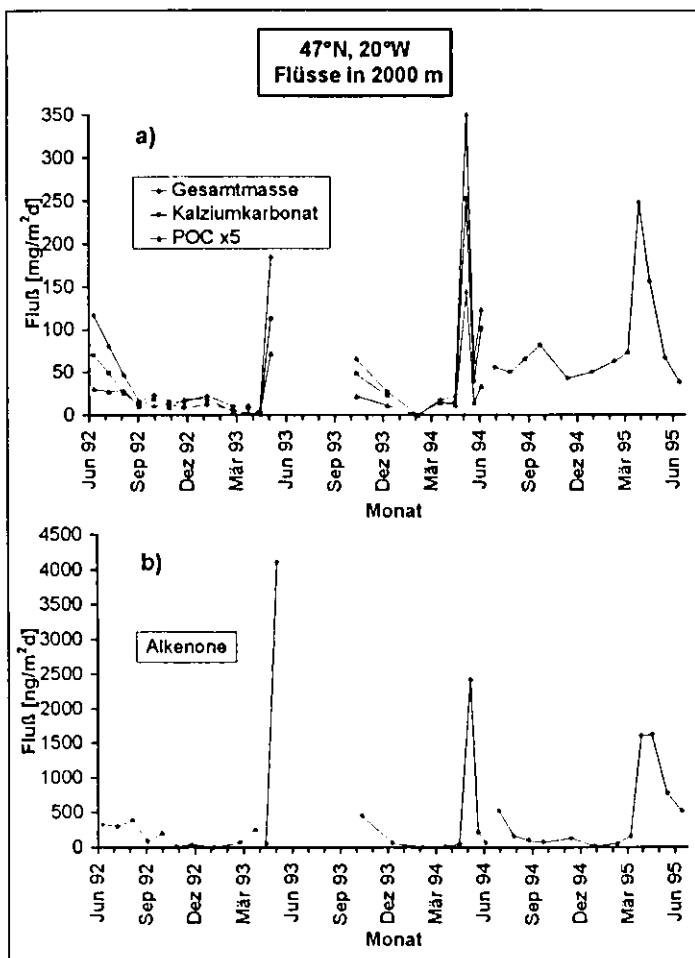


Abb. 16 zeigt die zwischen Juni 1992 und Juni 1995 - mit einer vierteljährigen Unterbrechung im Sommer 1993 - gemessenen a) Massen-, POC-Kalziumkarbonat-, und b) Alkenonflüsse in 2000 m Tiefe bei 47°N. Die abgebildeten Stoffflüsse haben einen qualitativ gleichen saisonalen Verlauf. Bei der Betrachtung des saisonalen Verlaufs des Alkenonflusses in 2000 m Tiefe fällt der zwischen Juni 1992 und Juni 1995 immer ähnliche Zeitpunkt des jährlichen Maximums im April/Mai auf. Sein Absolutwert hebt sich deutlich von den Werten der während der übrigen Monate gemessenen Alkenonflüsse ab und

Abb. 16: Der a) Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Fluß sowie b) der Alkenonfluß in 2000 m Tiefe von Juni 1992 bis Juni 1995 bei L2

Tab. 10: Alkenonflüsse auf Station L2 in 2000 m Tiefe

L2-92B	Alkenonfluß	L2-93	Alkenonfluß	L2-94	Alkenonfluß
Fangintervall	[ng/m²d]	Fangintervall	[ng/m²d]	Fangintervall	[ng/m²d]
von-bis		von-bis		von-bis	
10.06.-08.07.92	326	27.09.-24.11.93	449	30.06.-28.07.94	527
08.07.-05.08.92	300	24.11.-21.01.94	64	28.07.-25.08.94	163
05.08.-02.09.92	393	21.01.-20.03.94	Kontamination	25.08.-22.09.94	103
02.09.-30.09.92	84	20.03.-17.04.94	12	22.09.-20.10.94	74
30.09.-28.10.92	202	17.04.-15.05.94	52	20.10.-15.12.94	128
28.10.-25.11.92	12	15.05.-29.05.94	2.422	15.12.-09.02.95	21
25.11.-23.12.92	40	29.05.-12.06.94	220	09.02.-09.03.95	52
23.12.-17.02.93	4	12.06.-26.06.95	70	09.03.-06.04.95	159
17.02.-31.03.93	73			06.04.-20.04.95	1.608
31.03.-14.04.93	256			20.04.-18.05.95	1.619
14.04.-12.05.93	55			18.05.-15.06.95	774
12.05.-26.05.93	4.103			15.06.-12.07.95	511

dokumentiert offensichtlich die zu einem alljährlich konstanten Termin stattfindende Sedimentation einer ausgeprägten Blüte von *Emiliania huxleyi*. Allerdings wird der in Kapitel 4.2.2. vorgestellte relativ geringe partikuläre Alkenongehalt zeigen, daß die zu dieser Zeit herabsinkenden Coccolithophoriden nicht verantwortlich sind für den parallel registrierten erhöhten Massen- und Kalziumkarbonatfluß. Der Spitzenwert für den Alkenonfluß mit über 4000 ng/m²d wird im Frühjahr 1993 beobachtet. Wegen Unterbrechung der Probenahme war es nicht gewesen, die Entwicklung des Alkenonflusses in diesem Sommer weiter zu verfolgen. Es kann nur vermutet werden, daß er - wie in den beiden folgenden Jahren - zügig innerhalb der anschließenden zwei bis drei Wochen wieder auf den für diese Position durchschnittlichen Sommerwert von ca. 300-500 ng/m²d abgesunken ist. Diese von nur kurzer Dauer geprägten Ereignisse sind nach den Erläuterungen in Kapitel 4.1.2. typisch für die Sedimentation artenspezifischer Biomarker. In den Monaten Oktober bis März hat in allen drei Jahren erwartungsgemäß ein sehr geringer, zeitweise analytisch nur schwer nachweisbarer Alkenontransport von weniger als 20 ng/m²d stattgefunden. Bei der zuletzt registrierten Sedimentation einer Blüte von *Emiliania huxleyi* im Frühling 1995 ist das Signal erhöhten Alkenonflusses im Gegensatz zum Vorjahr auf zwei Fangintervalle verteilt. Bei niedrigeren Spitzenwerten dürfte das zeitliche Integral dennoch vergleichbar hoch sein wie 1993 und 1994.

Der Alkenonfluß in 3500 m Tiefe, dessen Werte in Tab. 11 zusammengestellt sind, verläuft innerhalb des beprobten Zeitraums von Juni 1992 bis Mai 1993 mit dem gleichen saisonalen Muster wie in 2000 m (Abb. 17c). Die Absolutwerte während des Sammelintervalles vom 12.-26.

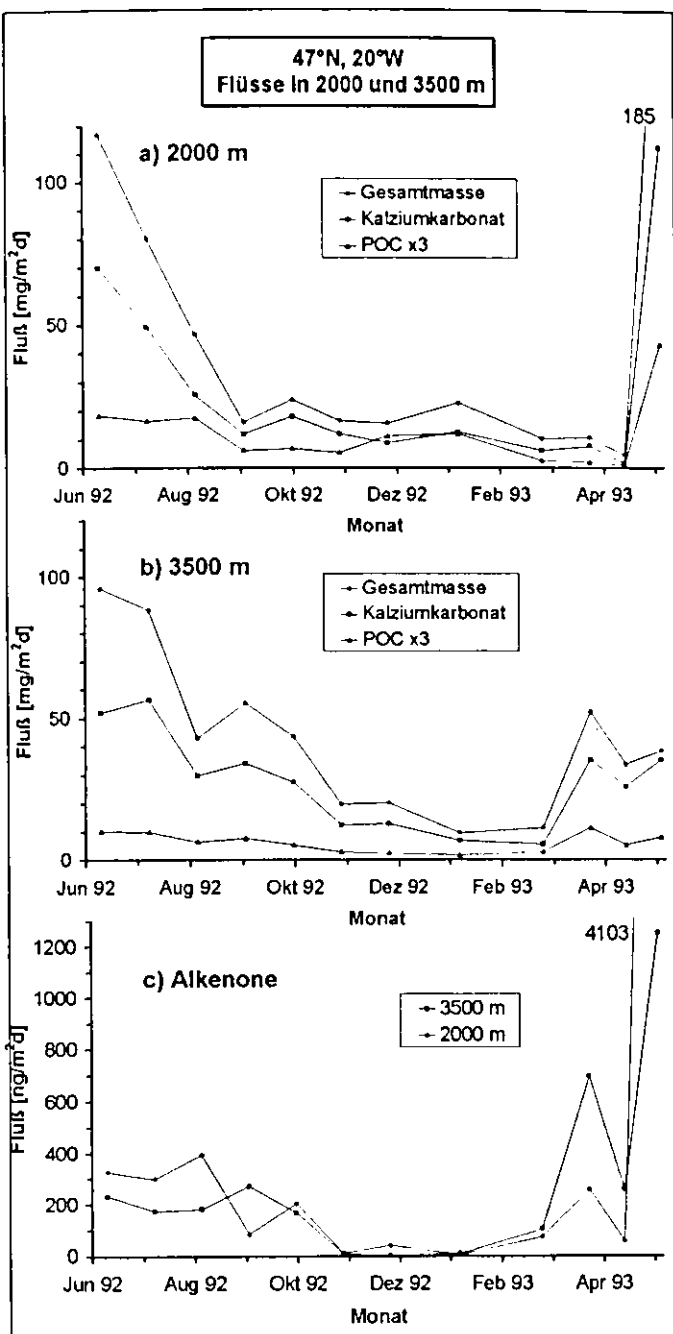


Abb. 17: Die Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse in a) 2000 m und b) 3500 m Tiefe sowie c) die Alkenon-flüsse in beiden Tiefen von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2

zugsgebiete an der Wasseroberfläche zuzuordnen (Wanieck, 1996). Diese auch schon für die nördlicher gelegene Verankerungsstation erwogene These wird in Kap. 5.2. diskutiert. Betrachtet über den gesamten Beprobungszeitraum von Juni 1992 bis Mai 1993, bleiben

Mai 1993 liegen allerdings weit auseinander. Der qualitative Verlauf in 3500 m Tiefe entspricht dem des dort registrierten Massen-, POC- und Kalziumkarbonatflusses (Abb. 17a). Im Gegensatz zur drastischen Zunahme der Stoffflüsse zum Frühling 1993 in der um 1500 m höher positionierten Sinkstoffalle ist in 3500 m Tiefe ein erheblich geringerer Anstieg zu verzeichnen. Denkbar ist, daß die in 2000 m registrierten erheblichen Alkenonmengen (Kap. 4.2.2.) erst zum Ende des Sammelintervalles von der hier verankerten Sinkstoffalle erfaßt wurden. Nach Berechnungen in Kap. 5.3. benötigen die Partikel für die Sedimentation von 2000 m auf 3500 m Tiefe etwa zehn Tage. Die verbleibende Probenahmezeit hat somit möglicherweise für ein Herabsinken der Partikel bis auf 3500 m Tiefe nicht ausgereicht. Außerdem sind nach Berechnungen unter anderem aus Strömungsdaten bei 47°N Sinkstoffallen, die in unterschiedlichen Tiefen verankert worden sind, verschiedene Ein-

Tab. 11: Alkenonflüsse auf Station
L2 in 3500 m Tiefe

L2-92B Fangintervall von-bis	Alkenonfluß [ng/m²d] 3500 m
10.06.-08.07.92	326
08.07.-05.08.92	300
05.08.-02.09.92	393
02.09.-30.09.92	84
30.09.-28.10.92	202
28.10.-25.11.92	12
25.11.-23.12.92	40
23.12.-17.02.93	4
17.02.-31.03.93	73
31.03.-14.04.93	256
14.04.-12.05.93	55
12.05.-26.05.93	4.103

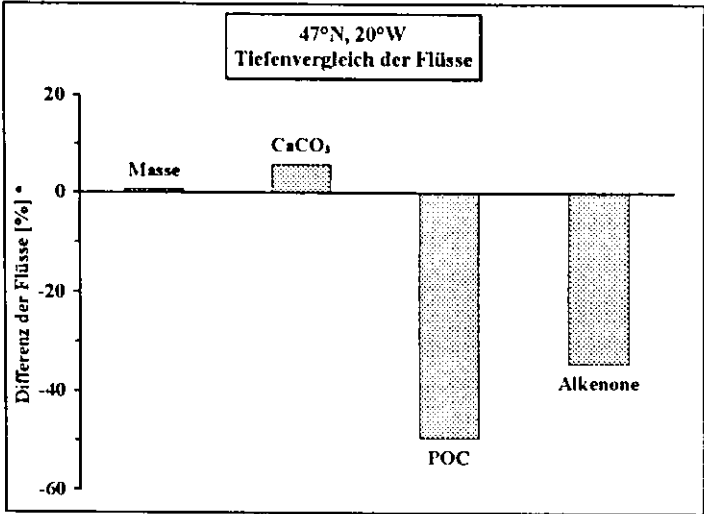
Tab. 12: Alkenonflüsse auf Station
L2 in 1000 m Tiefe

L2-92A Fangintervall von-bis	Alkenonfluß [ng/m²d] 1000 m
04.04.-12.04.92	540
12.04.-20.04.92	266
20.04.-28.04.92	215
28.04.-06.05.92	683
06.05.-14.05.92	537
14.05.-22.05.92	158
22.05.-30.05.92	382
30.05.-07.06.92	284
07.06.-15.06.92	432
15.06.-23.06.92	516
23.06.-01.07.92	362
01.07.-09.07.92	278
09.07.-17.07.92	21

Massen- und Kalziumkarbonatfluß bei fortschreitender Sedimentation zwischen 2000 und 3500 m Tiefe näherungsweise konstant, während die Flüsse organischer Komponenten wegen Remineralisierung stark reduziert sind (Abb. 18). Die sich beim Vergleich mit Station L3 abzeichnenden Unterschiede bezüglich der Mechanismen für den Materialtransport in der Tiefsee werden in Kap. 5.2 diskutiert.

Um den vermuteten Zeitraum hoher Primärproduktion besser aufzulösen - z.B. zwecks genauerer Bestimmung der zeitlichen Ausdehnung einer herabsinkenden Phytoplanktonblüte - ist

1992 nur wenige Seemeilen entfernt von der zuvor vorgestellten Verankerung eine weitere mit einer Sinkstoffalle in 1000 m Tiefe eingerichtet worden. Sie hat den Partikelfluß für den relativ kurzen Zeitraum von drei Monaten - zwischen April und Juli 1992 - mit Sammelintervallen von nur acht Tagen beprobt. Massen- und Kalziumkarbonatfluß (Tab. 12) befinden sich



Differenz [%] = (Fluß_{3500 m} × 100 / Fluß_{2000 m}) - 100
Positive Differenz = Höherer Fluß in 3500 m Tiefe

Abb. 18: Differenz zwischen den in 3500 m und 2000 m Tiefe im Gesamtzeitraum von Juni 1992 bis Mai 1993 registrierten Massen-, Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenonflüssen bei L2

erwartungsgemäß für diese Jahreszeit auf einem relativ hohen Niveau. Die Höchstwerte werden zu Beginn der Probenahme im April gemessen. Der saisonale Verlauf des Alkenonflusses zeigt einen uneinheitlichen Verlauf mit Absolutwerten zwischen 700 und 200 ng/m²d. Die Werte sind im Vergleich zu den jährlichen Maxima in 2000 m Wassertiefe relativ gering sind und als typische Sommerwerte bei 47°N, ohne Einfluß eines besonderen Sedimentationsereignisses in Frage kommender Coccolithophoriden, einzuordnen.

4.1.3 Station L1 (33°N, 21°W)

Auf dieser Position im zentralen Kanarenbecken sind 35 Proben partikulären Materials zweier von September 1993 bis August 1994 verankerter Sinkstofffallen in 2000 und 4000 m Wassertiefe bearbeitet worden. Tab. 13 ermöglicht einen Überblick über die hier gewonnenen Meßwerte:

Tab. 13: Alkenonflüsse auf Station L1 in 2000 und 4000 m Tiefe

Fangintervall von-bis	Alkenonfluß [ng/m²d]		Fangintervall von-bis	Alkenonfluß [ng/m²d]	
	2000 m	4000 m		2000 m	4000 m
20.09.-17.10.93	n.d.	141	12.03.-25.03.94	307	412
17.10.-13.11.93	127	88	25.03.-07.04.94	8.392	6.627
13.11.-10.12.93	42	77	07.04.-20.04.94	158	1.257
10.12.-06.01.94	31	369	20.04.-03.05.94	422	589
06.01.-19.01.94	573	903	03.05.-16.05.94	3.268	2.534
19.01.-01.02.94	1.345	857	16.05.-12.06.94	1.504	423
01.02.-14.02.94	7.789	5.340	12.06.-09.07.94	788	382
14.02.-27.02.94	5.904	7.146	09.07.-05.08.94	481	233
27.02.-12.03.94	917	330	05.08.-02.09.94	310	181

In Abb. 19a und b sind die auf dieser Position beobachteten Massen-, POC- und Kalziumkarbonatflüsse graphisch dargestellt. Abb. 19c ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen den in beiden Tiefen registrierten Alkenonflüssen, wobei eine große Ähnlichkeit im saisonalen Verlauf ihrer Werte festgestellt wird. Die einzelnen Meßwerte sind in Tab. 13 nachlesbar. Sie variieren im Beprobungszeitraum zwischen < 50 und 8400 ng/m²d. Bedeutend erhöhte Werte und damit die Hauptsedimentationsereignisse bezüglich der alkenonproduzierenden Coccolithophoriden werden zwischen Februar und Mai 1994 beobachtet. In diesem Zeitraum sind drei deutlich voneinander getrennte Ereignisse unterscheidbar. Vom Verankerungsbeginn im September bis Jahresende wird ein z.T. kaum nachweisbarer Alkenonfluß zwischen weniger als 50

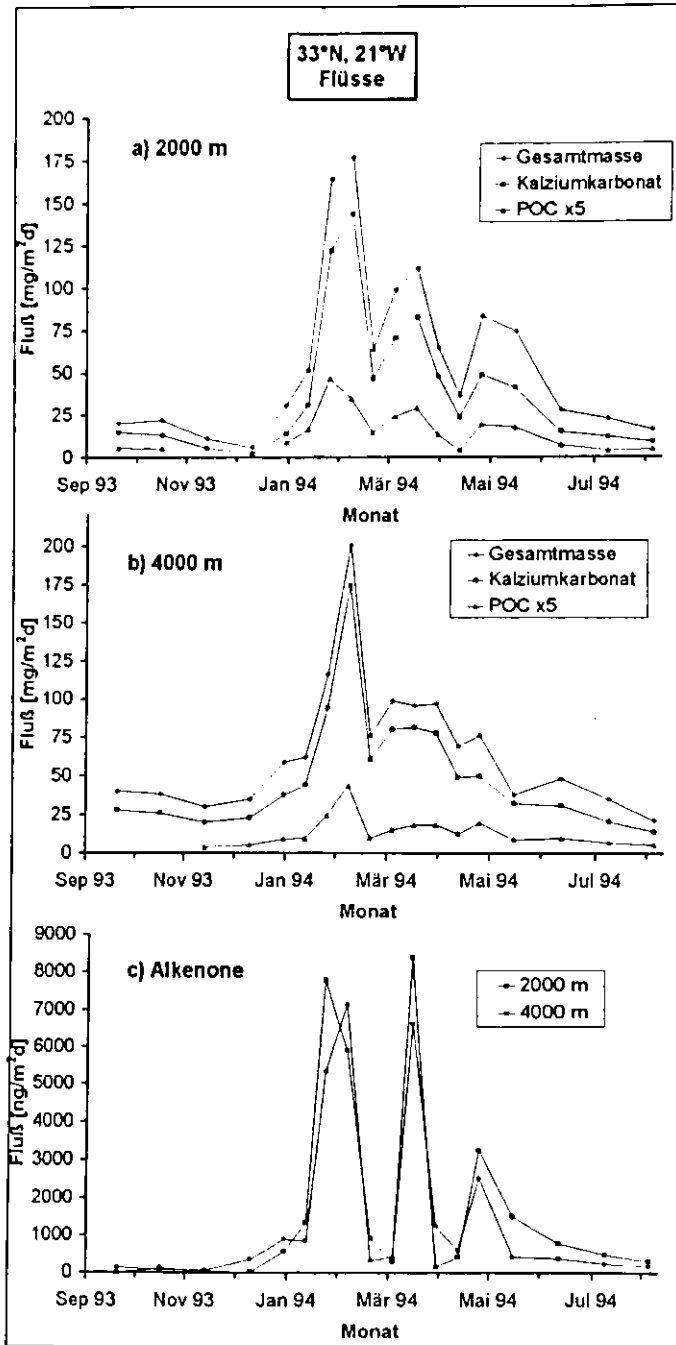


Abb. 19: Die Massen-, Kalziumkarbonat- und POC-Flüsse in a) 2000 m und b) 4000 m Tiefe sowie c) die Alkenonflüsse in beiden Tiefen von September 1993 bis September 1994 bei L1

und 140 ng/m²d beobachtet. Nach leichtem Anstieg im Januar wird der erste bedeutende Zuwachs von etwa 1000 auf bis zu fast 8000 ng/m²d im Februar 1994 registriert. Im Gegensatz zu den zwei folgenden Spitzen im März/April und Mai 1994, die bei Werten um 8400 bzw. 3300 ng/m²d eine Dauer von nur einem Fangintervall (13 Tage) haben, hält sich der hohe Alkenonfluß im Februar über einen doppelt so langen Zeitraum (27 Tage). Er stellt somit das Hauptsedimentationsereignis im Verankerungszeitraum dar. Durch zwischenzeitlich sehr niedrige Werte im März und April findet eine erstaunlich scharfe Separierung der drei Perioden erhöhten Alkenonflusses statt. Im letzten Vierteljahr von Juni bis August 1994 werden geringe Alkenonflüsse um 200 ng/m²d gemessen. Der qualitative saisonale Verlauf des Alkenonflusses ähnelt dem des Massen- und Kalziumkarbonatflusses. Allerdings sind die auch hier erkennbaren drei Einzelereignisse zwischen Januar und Mai 1994 vor - allem in den 4000m-Ergebnissen

- weniger deutlich voneinander getrennt (vgl. Kap. 4.1.1.). Überraschend ist auf dieser Position der frühe Zeitpunkt der Sedimentation großer Alkenonmengen im Februar. Nach den in Kapitel 4.3. gewonnenen Erkenntnissen über den Frischegrad des zu diesem Zeitpunkt gefangenen Materials hat die Coccolithophoriden-Blüte in der euphotischen Zone schon im Dezember stattgefunden. In diesem Punkt unterscheidet sich die Station L1 erheblich von den weiter

nördlich gelegenen Verankerungsstationen (s. Kap. 5.1.3.1.).

Der in Abb. 19c dokumentierte parallele saisonale Verlauf der abgebildeten Alkenonflüsse beider Tiefen läßt - wie auf Station L3 bei 53°N (Kap. 4.1.1) - vermuten, daß durch beide Sinkstoffallen identische sedimentatierende "Partikelkörper" beprobt werden. Bei der Betrachtung der Jahresflüsse (Abb. 20) ist eine weitere Parallelität im erheblichen Zuwachs des Massen- und Kalzium-

karbonatflusses mit der Tiefe um 18 % bzw. 33 % zu verzeichnen. Für den POC- und Alkenonfluß werden in der tieferen Sinkstoffalle nur um ca. 15 % niedrigere Werte gefunden als in 2000 m Tiefe.

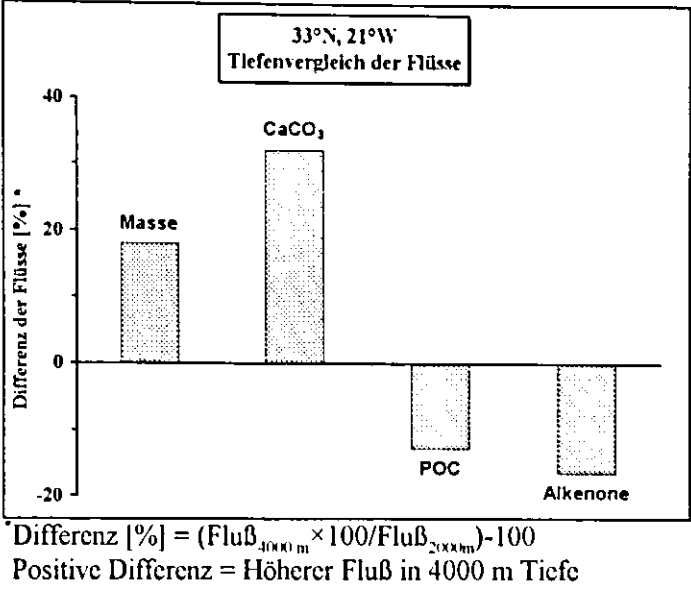


Abb. 20: Differenz zwischen den in 4000 m und 2000 m Tiefe im Gesamtzeitraum von September 1993 bis September 1994 registrierten Massen-, Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenonflüssen bei L1

4.2. Alkenongehalte

Die Höhe des Alkenonflusses beschreibt das relative Ausmaß einer sedimentierenden Blüte von *Emiliania huxleyi*, der im Nordatlantik dominierenden Coccolithophoridenart. Mit der Bestimmung des Alkenongehaltes in den gewonnenen Partikeln wird zusätzlich ein Hinweis auf den Anteil dieser Algenart an der Partikelmasse in der betreffenden Probe und damit am aktuellen Sedimentationsgeschehen geliefert. Die beobachteten Alkenongehalte werden aufgrund des hohen Kalzitgehaltes der verantwortlichen Coccolithophoriden insbesondere mit den korrespondierenden Kalziumkarbonatgehalten der herabsinkenden Partikel verglichen. In Kap. 5.1.2.1. wird anschließend in Form einer Synthese zwischen den hier gewonnenen und anderweitig vorliegenden Ergebnissen diskutiert, ob und in welchem Ausmaß die Sedimentation einer abgestorbener Coccolithophoriden-Blüte am Kalzittransport in die Tiefsee beteiligt ist. Die Korrelation der Alkenongehalte mit den Gesamtchlorophyllgehalten in den sedimentierenden Partikeln wird die Stellung der alkenonproduzierenden Coccolithophoriden in der Gruppe des Phytoplanktons in den beprobten Seegebieten beschreiben.

4.2.1 Station L3 (53°N, 21°W) - Alkenongehalte

In Abb. 21 sind die Alkenongehalte der bei L3 von September 1993 bis Juni 1995 gewonnenen Sinkstoffproben aus 1000 m und 2200 m Tiefe graphisch gegenübergestellt. Die genauen Meßwerte mit den zugehörigen Fangintervallen sind Tab. 14 zu entnehmen. Die Alkenongehalte variieren innerhalb dieser Zeit beträchtlich zwischen 1 und 230 ng/mg, bezogen auf das Trockengewicht der sedimentierenden Partikel. Während der Herbst- und Wintermonate liegen die Werte in beiden Tiefen konstant niedrig bei zumeist weniger als 10 ng/mg Trockengewicht.

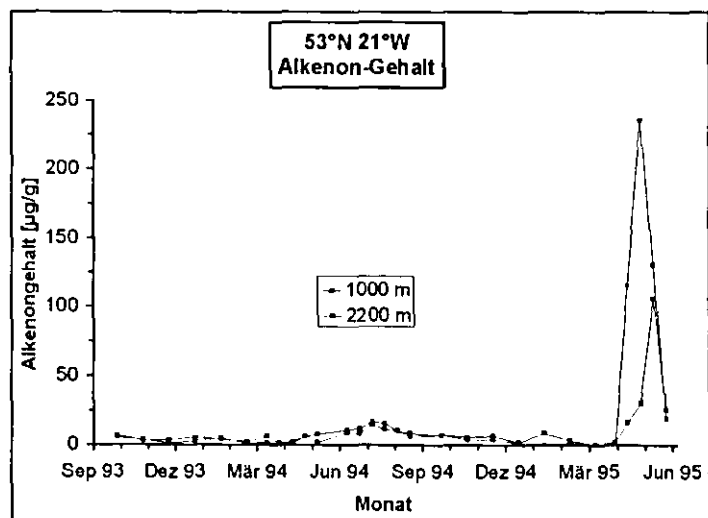


Abb. 21: Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 1000 m und 2200 m Tiefe von September 1993 bis Juni 1995 bei L3

Tab. 14: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L3 in 1000 m und 2200 m Tiefe

L3-93 Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]		L3-94 Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]	
	1000 m	2200 m		1000 m	2200 m
27.09.-26.10.93	7	5	16.06.-30.06.94	11	9
26.10.-24.11.93	3	4	30.06.-14.07.94	12	9
24.11.-23.12.93	4	2	14.07.-28.07.94	17	15
23.12.-21.01.94	5	3	28.07.-11.08.94	15	11
21.01.-19.02.94	3	5	11.08.-25.08.94	10	10
19.02.-20.03.94	2	1	25.08.-22.09.94	6	8
20.03.-03.04.94	7	2	22.09.-20.10.94	7	7
03.04.-17.04.94	1	1	20.10.-17.11.94	3	5
17.04.-01.05.94	2	1	17.11.-15.12.94	3	7
01.05.-15.05.94	6	6	15.12.-12.01.95	2	2
15.05.-29.05.94	8	2	12.01.-09.02.95	0	8
			09.02.-09.03.95	1	3
			09.03.-06.04.95	0	0
			06.04.-20.04.95	1	2
			20.04.-04.05.95	115	17
			04.05.-18.05.95	236	30
			18.05.-01.06.95	130	106
			01.06.-15.06.95	19	26

Nur wenig erhöhte Alkenongehalte von 10-17 ng/mg Trockengewicht werden im Frühjahr und Sommer 1994 beobachtet. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß im Juni 1994 wegen eines planmäßigen Wechsels der Verankerung für ca. vier Wochen keine Probenahme erfolgte. Obwohl weder kurz vor der Unterbrechung noch direkt im Anschluß daran vom Durchschnitt abweichende Werte darauf hindeuten, ist die Sedimentation großer Alkenonmengen für diesen kurzen Zeitraum nicht gänzlich auszuschließen. Deutlich ist die Situation im April/Mai 1995, wie es auch der in Kapitel 4.1.1. beschriebene plötzliche Anstieg der Alkenonflüsse auf dieser Position andeutet (Abb. 14c). Im innerhalb dreier Fangintervalle zwischen dem 20. April und 1. Juni 1995 in 1000 m Tiefe gewonnenen partikulären Material werden um eine Zehnerpotenz höhere Alkenongehalte von bis zu 236 ng/mg gemessen (Abb. 21). Die Ergebnisse in 2200 m Tiefe zeigen einen abweichenden Verlauf, auch wenn ebenfalls erhöhte Werte von über 100 ng/mg erreicht werden. Das Maximum, dessen Wert weniger als die Hälfte des in 1000 m Tiefe registrierten Höchstwertes beträgt und das zudem eine geringere zeitliche Ausdehnung von nur einem Fangintervall (2 Wochen) hat, tritt in 2200 m Tiefe erst eine Fangperiode später als in der 1000 m-Falle in Erscheinung. Der in diesem Zeitraum drastische, auf den übrigen Stationen nicht beobachtete Rückgang des partikulären Alkenongehaltes bei einer Tiefendifferenz der verankerten Sinkstoffallen von nur 1200 m läßt sich bei Kenntnis des konstant gebliebenen

Alkenonflusses (Abb. 14c) nicht allein auf die Remineralisierung der organischen Bestandteile zurückführen. Bei der Diskussion dieser Ergebnisse in Kap. 5.2. wird insbesondere zu beachten sein, daß sich die tiefere Sinkstoffalle nur etwa 800 m über dem Meeresgrund am Rande des Rockall-Plateaus befindet.

In Abb. 22 sind die analysierten Alkenon- und Kalziumkarbonatgehalte der Sinkstoffe aus 1000 m (a) und 2200 m (b) Tiefe gegenübergestellt. Der saisonale Verlauf des Kalziumkarbo-

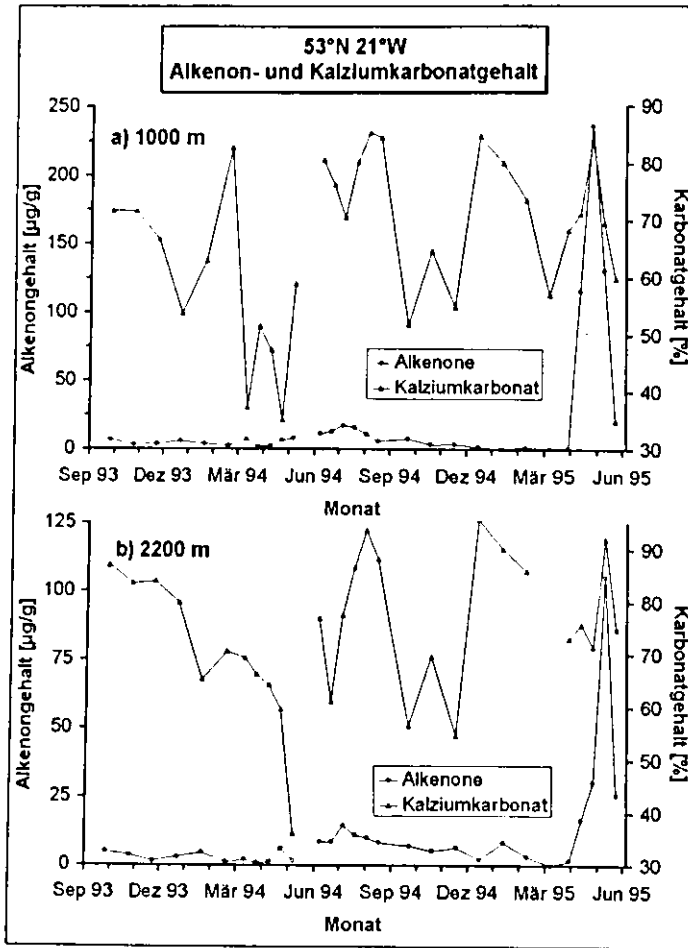


Abb. 22: Alkenon- und Kalziumkarbonatgehalte in den Sinkstoffen aus a) 1000 m und b) 2200 m Tiefe von September 1993 bis Juni 1995 bei L3

natgehaltes hat in beiden Tiefen bis auf wenige Ausnahmen (März-Juni 1994) das gleiche Muster. Es tritt allerdings in der tieferen Sinkstoffalle phasenweise zeitlich um ein Intervall versetzt auf. Dieses ist auch die Situation während der Sedimentation großer Alkenonmengen im April/Mai 1995, als der Anstieg des partikulären Kalziumkarbonatgehaltes auf ca. 90 % in 1000 m Tiefe ein Fangintervall früher registriert wird als in 2200 m. Da diese Verzögerung auch in den Alkenongehalten der Partikel festgestellt wird, ist ein kausaler Zusammenhang zwischen dem partikulären Alkenongehalt und dem des Kalziumkarbonats während dieser Wochen wahrscheinlich. Ein quantitativer Ansatz hierfür wird in Kap.

5.1.2.1. diskutiert. Im übrigen Zeit-

raum werden die auftretenden Schwankungen im partikulären Kalziumkarbonatgehalt zwischen 35 und 95 % auf gar keinen Fall durch Sedimentationsereignisse alkenonproduzierender Coccolithophoriden gesteuert. Dieses wird durch Überprüfung der Korrelation von partikulärem Kalziumkarbonat- und Alkenongehalt in einem x,y-Diagramm für die in 1000 m Tiefe gewonnenen Proben verdeutlicht (Abb. 23). Der Korrelationskoeffizient hat einen sehr niedrigen

Wert von 0,06. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Alkenon- und Kalziumkarbonatgehalt in den Partikeln wird somit nicht festgestellt. Er wird aus zwei Gründen auch nicht erwartet:

1. Außer den alkenonproduzierenden Coccolithophoridenarten gibt es noch weitere kalzifizierende Planktonarten, insbesondere Foraminiferen.

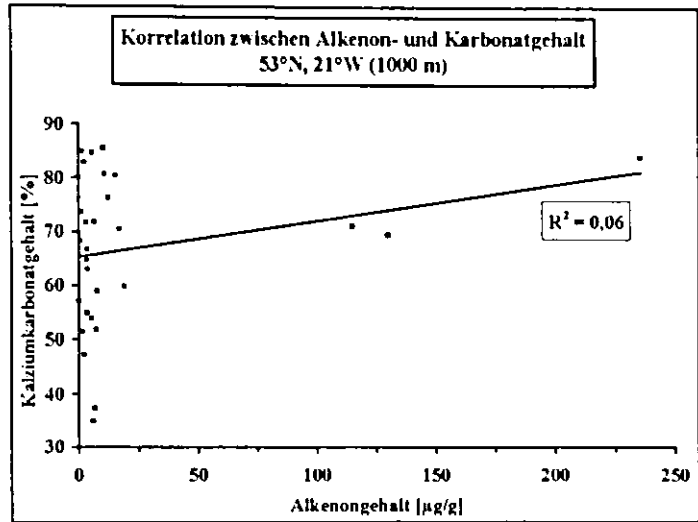


Abb. 23: Korrelation zwischen Alkenon- und Kalziumkarbonatgehalten der aus 1000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffe bei L3

2. *Emiliania huxleyi*, Hauptproduzent der Alkenone im Nordostatlantik, hat im Vergleich z. B. zu den ebenfalls kalzitbildenden Foraminiferen ein äußerst geringes Eigengewicht. Trotz hohen zellulären Kalzitgehalts ist die auf *Emiliania huxleyi* entfallene sedimentierende Kalzitmenge zumeist unbedeutend (vgl. Kap. 5.1.2.1.).

Ein in beiden Probenahmetiefen uneinheitlicher saisonaler Verlauf der POC-Gehalte, die z.B. in 2200 m Tiefe (Abb. 24) zwischen 1 % und 10 % stark schwanken, zeigt keine Bindung an jahreszeitliche Veränderungen. Auffällig ist jedoch das starke Absinken des Wertes in den Proben mit erhöhtem Alkenongehalt von April bis Mai 1995. Dieses ist im Falle der Sedimentation

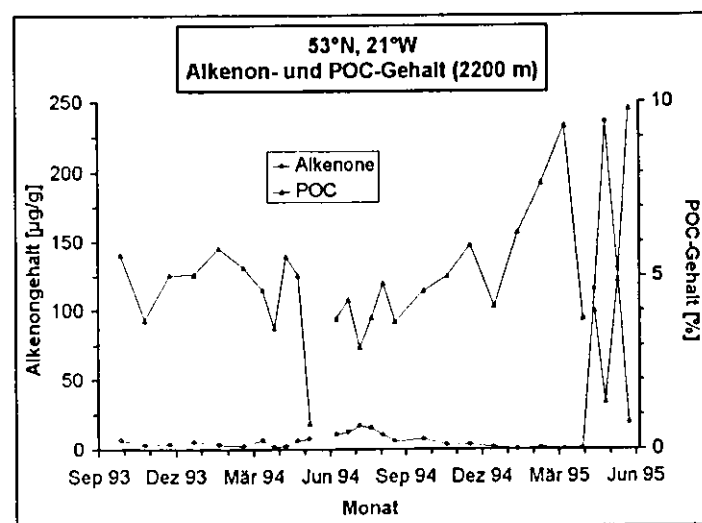
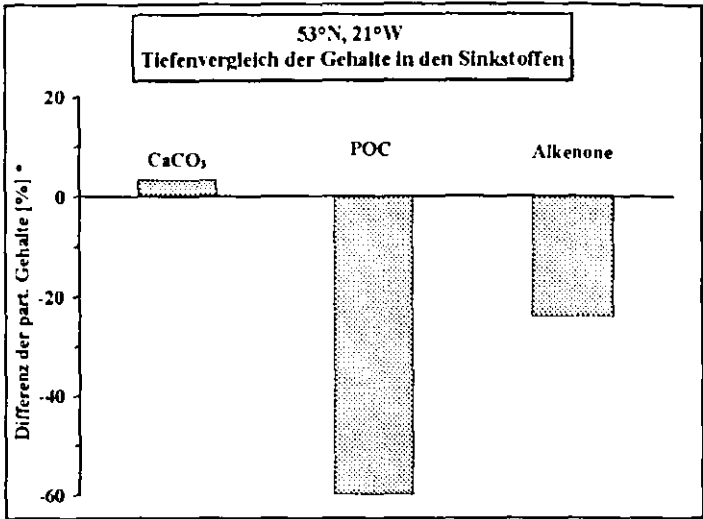


Abb. 24: Alkenon- und POC-Gehalte in den Sinkstoffen aus 2200 m Tiefe von September 1993 bis Juni 1995 bei L3

einer Phytoplanktonblüte mit hohem Anteil an Coccolithophoriden auch zu erwarten, da diese Algengruppe neben ihrem geringen Eigengewicht auch einen sehr geringen TOC-Gehalt von nur 5-10 % hat. Feststellbar ist beim Tiefenvergleich der POC-Gehalte allerdings in allen Proben der erwartete Abbau organischen Materials um die Hälfte von durchschnittlich 12 % auf 6 % der

Gesamtrockenmasse während der Sedimentation von 1000 m auf 2200 m Tiefe. Abb. 25 enthält vergleichend eine Übersicht über die Änderungen der Karbonat-, POC- und Alkenongehalte mit der Tiefe in den bei L3 insgesamt gewonnenen Sinkstoffen. Es findet durchschnittlich eine im Vergleich zur Abnahme des POC-Gehaltes (-60 %) sehr viel moderate Reduzierung des Alkenongehaltes (-25 %) in den Sinkstoffen statt. Diese bevorzugte Erhaltung von Alkenonen wird auch in Sedimentproben bestätigt und ermöglicht so deren Quantifizierung auch in seit mehreren hunderttausend Jahren abgelagerten Sedimentschichten.



Differenz [%] = $(\text{Gehalt}_{2200\text{ m}} \times 100 / \text{Gehalt}_{1000\text{ m}}) - 100$
Positive Differenz = Höherer Fluß in 2200 m Tiefe

Abb. 25: Prozentuale Differenz zwischen den in 2200 m und 1000 m Tiefe registrierten Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenongehalten in den dort von September 1993 bis Juni 1995 insgesamt gewonnenen Sinkstoffen bei L3

4.2.2 Station L2 (47°N, 20°W) - Alkenongehalte

Abb. 26 gibt einen Überblick über die auf der Position 47°N, 20°W im Verankerungszeitraum von Juni 1992 bis Juni 1995 gemessenen Alkenongehalte der aus 2000 m Tiefe gewonnenen Partikel. In Tab. 15 sind die zugehörigen Meßergebnisse aufgelistet. Die saisonale Breite in ihren Absolutwerten ist gering und mit Alkenongehalten zwischen 0,2 und 24 ng/mg vergleichbar der Situation bei L3 während des ersten Verankerungsjahres 1993/94. Maximale Alkenongehalte in den sedimentierenden Partikeln treten jedes Jahr im Frühling auf, wenn auch erhöhte Alkenonflüsse registriert werden.

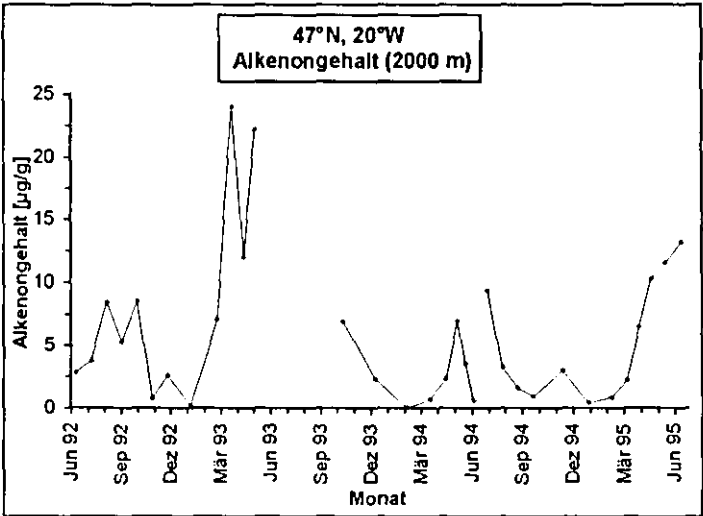


Abb. 26: Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 2000 m Tiefe von Juni 1992 bis Juni 1995 bei L2

Dabei sind aber keine Extremwerte vergleichbar mit denen bei L3 im Frühling 1995 beobachtet worden.

Tab. 15: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L2 in 2000 m Tiefe

L2-92B Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]	L2-93 Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]	L2-94 Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]
10.06.-08.07.92	2,8	27.09.-24.11.93	6,9	30.06.-28.07.94	9,4
08.07.-05.08.92	3,7	24.11.-21.01.94	2,3	28.07.-25.08.94	3,2
05.08.-02.09.92	8,4	21.01.-20.03.94	Fisch	25.08.-22.09.94	1,6
02.09.-30.09.92	5,3	20.03.-17.04.94	0,7	22.09.-20.10.94	0,9
30.09.-28.10.92	8,5	17.04.-15.05.94	2,3	20.10.-15.12.94	3,1
28.10.-25.11.92	0,7	15.05.-29.05.94	6,9	15.12.-09.02.95	0,4
25.11.-23.12.92	2,6	29.05.-12.06.94	3,5	09.02.-09.03.95	0,8
23.12.-17.02.93	0,2	12.06.-26.06.95	0,6	09.03.-06.04.95	2,2
17.02.-31.03.93	7,1			06.04.-20.04.95	6,5
31.03.-14.04.93	24			20.04.-18.05.95	10,3
14.04.-12.05.93	12			18.05.-15.06.95	11,6
12.05.-26.05.93	22,2			15.06.-12.07.95	13,1

Der Anteil des auf sedimentierende Coccolithophoriden entfallenden Kalzits am Gesamtkarbonatgehalt ist in den bei L2 untersuchten Sinkstoffen entsprechend geringer als bei L3, wie in Kap. 5.1.2.1. erläutert wird. Dieses Ergebnis darf jedoch nicht den falschen Eindruck vermitteln, daß bei 47°N keine bzw. nur vernachlässigbare Blüteereignisse in bezug auf *Emiliania huxleyi* stattgefunden haben. Die Auswertung der Alkenonflüsse (Abb. 16) weist im Gegenteil auf alljährlich wiederkehrende, große Sedimentationsereignisse bezüglich dieser Algenart hin.

Wie schon für die Langzeitverankerung L3 bei 53°N beschrieben, so ist auch hier im allgemeinen in den untersuchten Partikelproben kein Zusammenhang zwischen den Alkenon- und den für die Zeit bis Juni 1994 gemessenen Kalziumkarbonatgehalten erkennbar. Dennoch auftretende partielle Parallelitäten im saisonalen Verlauf sind durch andere, das Sedimentationsgeschehen bestimmende, kalzifizierende Planktonarten bedingt. Möglicherweise wird nach dem Absterben z.B. einer Foraminiferenblüte durch deren Sedimentation die noch in der Deckschicht präsente abgestorbene Coccolithophoridenblüte "mitgerissen", was die z.T. ähnlichen qualitativen Verläufe erklären könnte. Trotz dieser auftretenden Ähnlichkeiten ist der Korrelationskoeffizient für eine graphische Auftragung von Alkenon- gegen Kalziumkarbonatgehalte vergleichbar niedrig wie bei den bei L3 aus 1000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffen.

Ebenfalls wie erwartet besteht bei L2 wie schon bei L3 kein erkennbarer Zusammenhang zwischen Alkenon- und POC-Gehalten der Partikel. Die Gründe dafür sind bei der Vorstellung der Ergebnisse von L3 in Kap. 4.2.1. genannt worden. In den Jahrgängen 1992/93 und

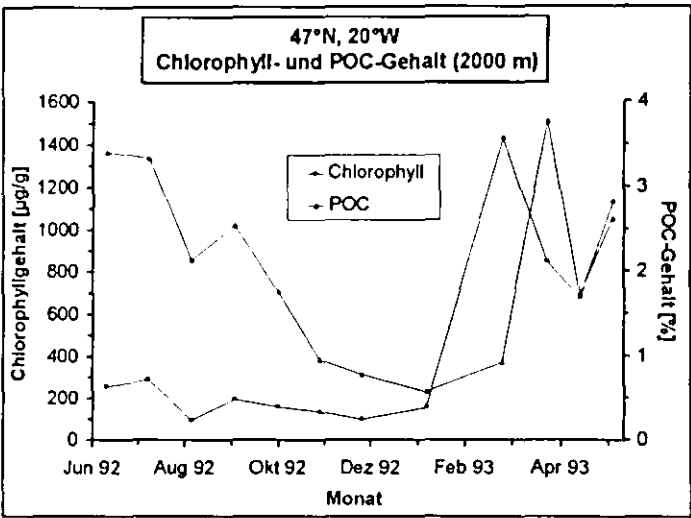


Abb. 27: Chlorophyll- und POC-Gehalte in den Sinkstoffen aus 2000 m Tiefe von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2

1993/94 sind in 2000 m Tiefe allerdings den Phasen erhöhter partikulärer Alkenongehalte zu Frühlingsbeginn jeweils Perioden erhöhter POC-Gehalte vorgeschaltet. Da sie mit Werten von bis zu 25 % der Partikelmasse zumindest im beobachteten Zeitraum nicht von ebenfalls überdurchschnittlichen Gesamtchlorophyllgehalten begleitet werden (Abb. 27), handelt es sich bei diesen Sinkstoffen wahrscheinlich um eine sedimentierende Zooplanktonblüte.

Bezüglich der Gesamtmasse der Sinkstoffe variiert der Chlorophyllgehalt in 2000 m (Abb. 27) und 3500 m Tiefe von Juni 1992 bis Februar 1993 zwischen 0,1 und 0,4 µg/mg. In den anschließend gewonnenen Proben höheren Alkenongehalts steigt auch der Chlorophyllgehalt auf Werte über 1 µg/mg. Die Chlorophyllgehalte der zwischen Juni 1992 und Mai 1993 gewonnenen Sinkstoffproben korrelieren ausgezeichnet mit den Alkenongehalten, was sich anhand hoher Korrelationskoeffizienten ($r^2 > 0,8$) in den Serien beider Tiefen - 2000 m (Abb. 28) und 3500 m - zeigt. Daher ist anzunehmen, daß die Gruppe der Coccolithophoriden zumindest 1992/93 die dominierende Phytoplanktongruppe im zentralen Nordostatlantik gewesen ist.

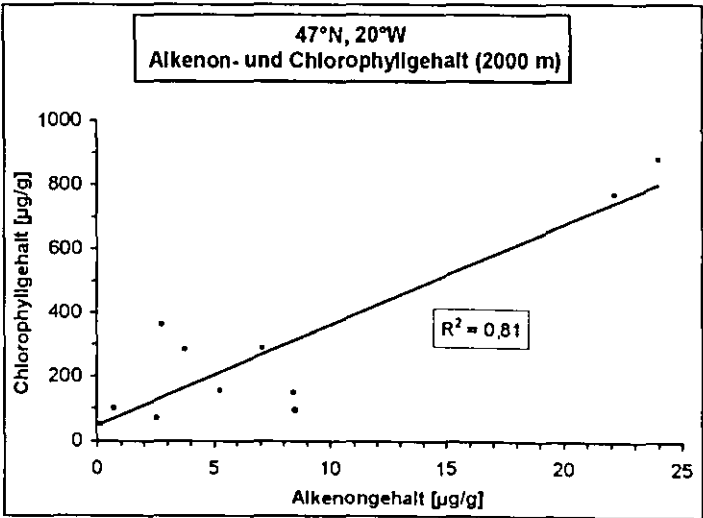


Abb. 28: Alkenon- und Chlorophyllgehalte in den Sinkstoffen von Juni 1992 bis Mai 1993 aus 2000 m Tiefe bei L2

Die Alkenongehalte in den aus 3500 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffen zeigen den gleichen qualitativen saisonalen Verlauf wie die der Sinkstoffe aus 2000 m Tiefe (Abb. 29, Tab. 15 und 16). So folgt auch hier den Proben mit geringen Werten unterhalb 5 ng/mg von Verankerungsbeginn im Juni 1992 über die Sommermonate hinweg bis Anfang 1993 ein Anstieg auf bis 33 ng/mg im Mai 1993. Der Abbau des POCs während der Sedimentation der Partikel findet auch bei L2 wesentlich schneller statt als der Abbau der Alkenone. Darauf weist die Differenz der partikulären Gehalte in den verschiedenen Probenahmetiefen hin (Abb. 30). So nimmt der POC-Gehalt der Sinkstoffe bei der Sedimentation von 2000 m auf 3500 m Tiefe um die Hälfte ab, der Alkenongehalt jedoch nur um ein Drittel. Der Karbonatgehalt steigt durch den Verlust organischen Materials mit zunehmender Tiefe leicht an (Abb. 30).

Die Alkenongehalte der mit der Kurzzeitverankerung von April bis Juli 1992 aus 1000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffe sind gering und variieren zwischen 2 und 7 ng/mg Trockengewicht (Tab.17). Höhere Werte sind auch nicht zu erwarten, da die Auswertung der Alkenonflüsse in dieser sowie größeren Tiefen (Kap. 4.1.2.) für diesen Zeitraum keinen Hinweis auf die Sedimentation einer Planktonblüte alkenonproduzierender Coccolithophoriden gibt.

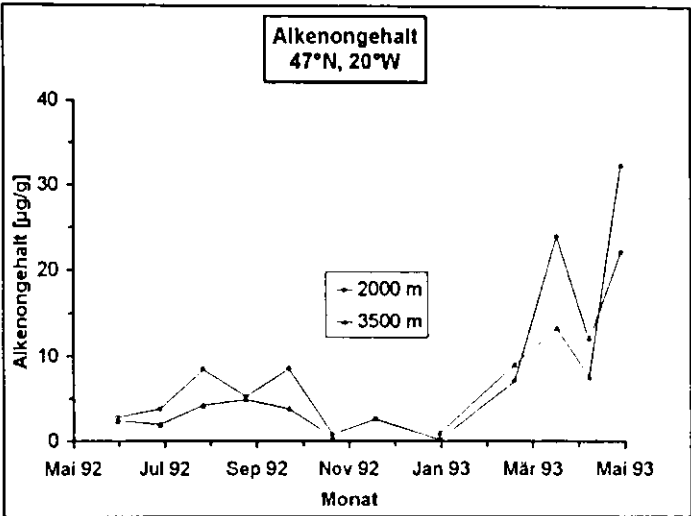
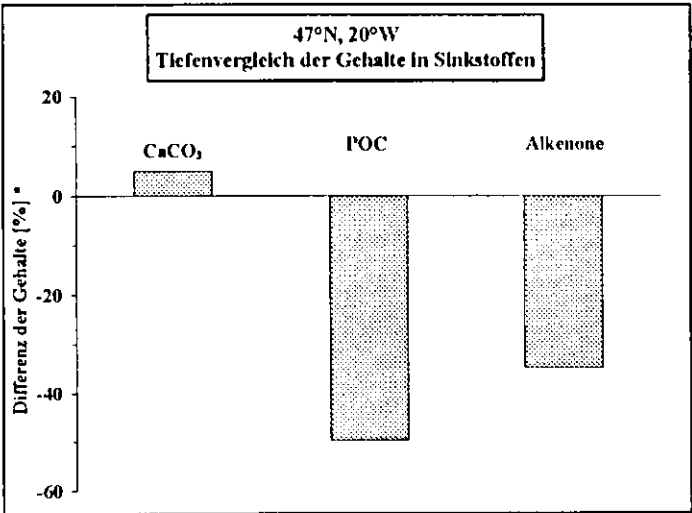


Abb. 29: Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 2000 m und 3500 m Tiefe von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2



$$\text{Differenz [\%]} = (\text{Gehalt}_{3500\text{ m}} \times 100 / \text{Gehalt}_{2000\text{ m}}) - 100$$

Positive Differenz = Höherer Fluß in 3500 m Tiefe

Abb. 30: Prozentuale Differenz zwischen den in 3500 m und 2000 m Tiefe registrierten Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenongehalten in den dort von Juni 1992 bis Mai 1993 insgesamt gewonnenen Sinkstoffen bei L2

Tab. 16: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L2 in 3500 m Tiefe

Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]
10.06.-08.07.92	2,4
08.07.-05.08.92	2,0
05.08.-02.09.92	4,2
02.09.-30.09.92	4,9
30.09.-28.10.92	3,8
28.10.-25.11.92	0,5
25.11.-23.12.92	Fisch
23.12.-17.02.93	1,0
17.02.-31.03.93	9,0
31.03.-14.04.93	13,4
14.04.-12.05.93	7,6
12.05.-26.05.93	32,5
12.05.-26.05.93	32,5

Tab. 17: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L2 in 1000 m Tiefe

Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]
04.04.-12.04.92	3,2
12.04.-20.04.92	2,6
20.04.-28.04.92	3,2
28.04.-06.05.92	7,1
06.05.-14.05.92	6,7
14.05.-22.05.92	2,1
22.05.-30.05.92	5,2
30.05.-07.06.92	5,3
07.06.-15.06.92	5,6
15.06.-23.06.92	6,2
23.06.-01.07.92	5,0
01.07.-09.07.92	3,6
09.07.-17.07.92	0,4

4.2.3 Station L1 (33°N, 21°W) - Alkenongehalte

Abb. 31 zeigt die Alkenongehalte der gewonnenen Sinkstoffproben bei L1. Für den dargestellten Verankerungszeitraum von September 1993 bis August 1994 wurde das Probenmaterial zweier parallel arbeitender Sinkstofffallen aus 2000 m und 4000 m Tiefe analysiert. Die genauen Meßwerte für die einzelnen Fangintervalle sind in Tab. 18 aufgelistet. Die Alkenongehalte variieren im Bereich von 2 bis 75 ng/mg Trockengewicht und ähneln in ihrem saisonalen Verlauf sehr genau denen der in Kapitel 4.1.3. vorgestellten Alkenonflüsse (Abb. 19). Exemplarisch ist diese Übereinstimmung

für die in 4000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffe in Abb. 32 dargestellt. Bei relativ konstantem Gesamtfluß führt die Änderung im Alkenonfluß zu den Variationen im partikulären Alkenongehalt. Der saisonale Verlauf der Alkenongehalte auf dieser Positon ist in beiden Tiefen weitgehend parallel (Abb. 31). Nur zum Verankerungsende zwischen Mai und

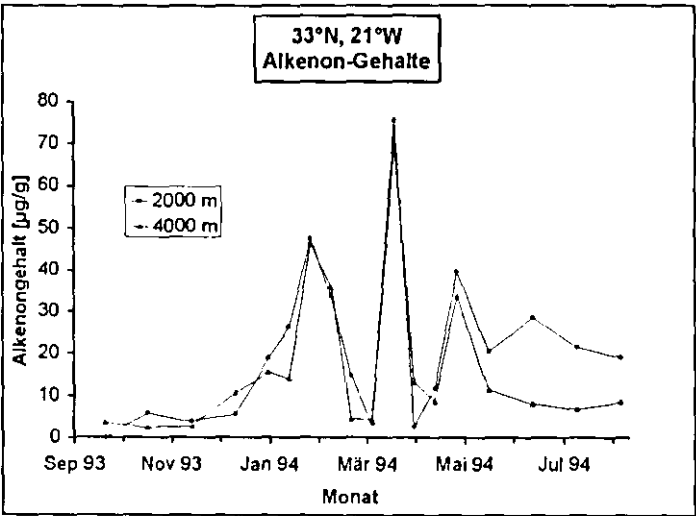


Abb. 31: Alkenongehalte in den Sinkstoffen aus 2000 und 4000 m Tiefe von September 1993 bis September 1994 bei L1

August, einer Phase mit relativ niedrigen partikulären Alkenongehalten, treten in 2000 m Tiefe etwa doppelt so hohe Werte auf wie in 4000 m, was u.U. auf verschiedene Oberflächeneinzugsgebiete der beiden Sinkstoffallen hindeutet (Kap. 5.2.). Zu Verankerungsbeginn von September 1993 bis Januar 1994 und, wie bereits erwähnt, von Mai bis August 1994 werden unabhängig von der Probenahmetiefe in den

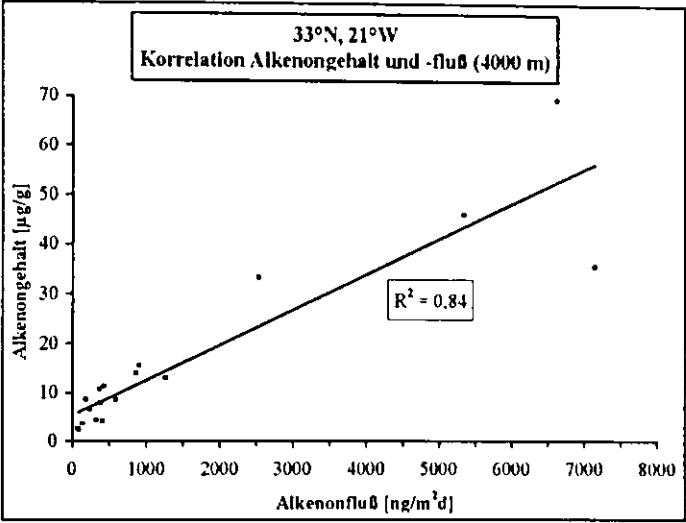


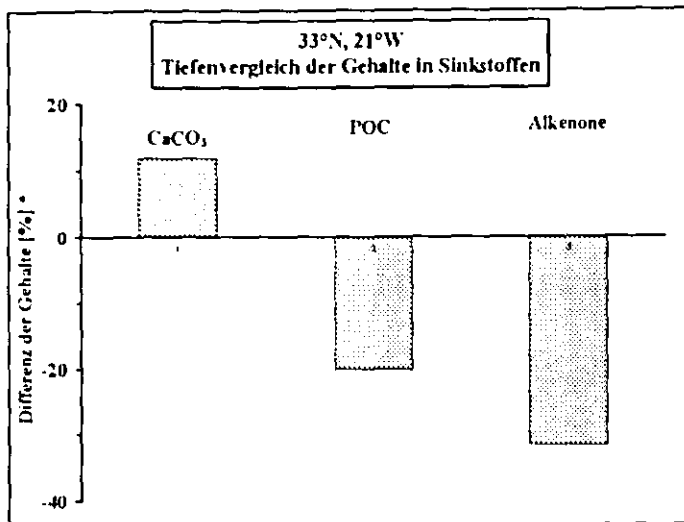
Abb. 32: Zusammenhang zwischen den in 4000 m Tiefe registrierten Alkenonflüssen und -gehalten bei L1

Sinkstoffen nur geringe Alkenongehalte gemessen. Mit Werten um 10 ng/mg Trockengewicht stellen sie das Grundniveau während der Zeiträume dar, in denen keine Sedimentation einer Blüte alkenonproduzierender Coccolithophoriden beobachtet wird. Drei scharf voneinander isolierte Ereignisse erhöhten partikulären Alkenongehalts mit Werten zwischen 30 und 70 ng/mg Trockengewicht werden in einem dreimonatigem Zeitraum zwischen März und Mai 1994 beobachtet.

Tab. 18: Alkenongehalte in Sinkstoffen auf Station L1 in 2000 und 4000 m Tiefe

Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]		Fangintervall von-bis	Alkenongehalt [µg/g]	
	1000 m	2200 m		1000 m	2200 m
20.09.-17.10.93	n.d.	3,5	12.03.-25.03.94	3,1	4,2
17.10.-13.11.93	5,8	2,3	25.03.-07.04.94	75,3	69,5
13.11.-10.12.93	3,8	2,6	07.04.-20.04.94	2,4	13
10.12.-06.01.94	5,5	10,6	20.04.-03.05.94	11,6	8,6
06.01.-19.01.94	18,7	15,4	03.05.-16.05.94	39,2	33,4
19.01.-01.02.94	26,1	13,8	16.05.-12.06.94	20,3	11,3
01.02.-14.02.94	47,4	46	12.06.-09.07.94	28,2	8
14.02.-27.02.94	33,3	35,7	09.07.-05.08.94	21,3	6,7
27.02.-12.03.94	14,5	4,4	05.08.-02.09.94	18,9	8,5

Diese Phasen konzentrieren sich auf nur ein bis zwei Fangintervalle (14-28 Tage) und sind voneinander getrennt durch ebenso kurze Phasen, in denen die Werte für den partikulären Alkenongehalt bis auf das erwähnte Grundniveau reduziert sind. Vergleichbar der Situation bei 47°N läßt sich auch hier kein Zusammenhang erkennen zwischen partikulärem Alkenongehalt einerseits sowie Kalziumkarbonat- und POC-Gehalt andererseits. Der partikuläre



Differenz [%] = $(\text{Gehalt}_{4000\text{ m}} \times 100 / \text{Gehalt}_{2000\text{ m}}) - 100$
 Positive Differenz = Höherer Fluß in 4000 m Tiefe

Abb. 33: Prozentuale Differenz zwischen den in 4000 m und 2000 m Tiefe registrierten Kalziumkarbonat-, POC- und Alkenongehalten in den dort von September 1993 bis September 1994 insgesamt gewonnenen Sinkstoffen bei L1

Kalziumkarbonatgehalt ist mit 80 % in den Proben mit erhöhten Alkenongehalten zwar immer sehr hoch, jedoch ist keine signifikante Abnahme des Wertes in den zeitlich dazwischen liegenden Proben mit niedrigem partikulären Alkenongehalt zu verzeichnen. Über den gesamten Verankerungszeitraum betrachtet, ist der Kalziumkarbonatgehalt in den in 4000 m sedimentierenden Partikeln um ca. 10 % höher als in 2000 m Tiefe (Abb. 33). Die Abnahme des Al-

kenongehaltes mit zunehmender Sedimentationsstrecke liegt mit 30 % im "normalen" Rahmen, während der POC-Gehalt - verglichen mit den Ergebnissen auf L2 und L3 - nur relativ geringfügig (-20 %) reduziert ist (Abb. 33).

Der Chlorophyllgehalt der Partikel (Abb. 34) variiert in den aus 2000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffen zwischen 0,03 und 0,8 µg/mg Trockengewicht und besitzt damit eine ähnliche intrannuelle Variabilität wie bei 47°N. Bei qualitativ vergleichbarem saisonalen Verlauf liegen die Werte der aus 4000 m gewonnenen Sinkstoffe um ein Drittel niedriger als in denen der darüber liegenden Sinkstoffalle. Ein kausaler Zusammenhang zwischen Alkenon- und Gesamtchlorophyllgehalten in den Partikeln ist beim Vergleich mit Abb. 31 auch auf dieser Position wahrscheinlich. Der Korrelationskoeffizient von 0,47 für die Partikel der 4000 m-Falle (Abb. 35) ist etwas weniger deutlich wie bei 47°N. Auch bei 33°N müssen

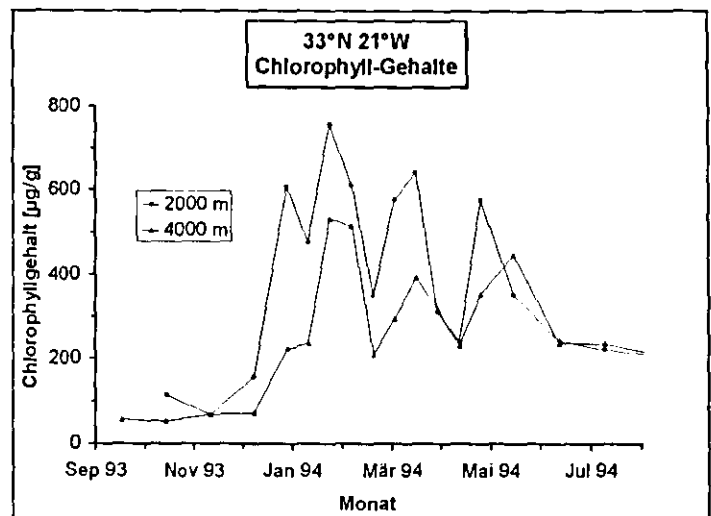


Abb. 34: Gesamtchlorophyll-Gehalte in Sinkstoffen aus 2000 m und 4000 m Tiefe von September 1993 bis September 1994 bei L1

jedoch alkenonproduzierende Coccolithophoriden wie *Emiliania huxleyi* einen erheblichen Anteil am jährlichen Phytoplanktonaufkommen besitzen.

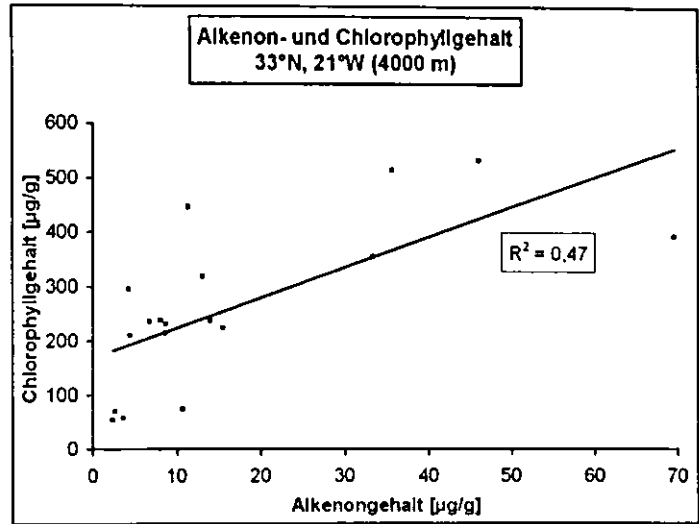


Abb. 35: Zusammenhang zwischen Alkenon- und Gesamtchlorophyll-Gehalt in den sedimentierten Partikeln (4000 m) von September 1993 bis September 1994 bei L1

4.3. U^k_{37} - Alkenonverhältnisse

In Kapitel 2.2.1. ist die Verwendung langkettiger, unverzweigter und ungesättigter (C_{37} - C_{39})-Methylketone ("Alkenone") als SST-Paläothermometer in Sedimentproben beschrieben worden. Entscheidend dafür ist das Verhältniss der in ihren unterschiedlichen Sättigungsgraden auftretenden Methylketone zueinander. So ist u.a. ein U^k_{37} -Index (Kap. 2.2.1.) definiert worden, der nur die Konzentrationen der besonders verlässlich quantifizierbaren und in allen Proben präsenten Alkenone Heptatriaconta-15E,22E-dien-2-on ($C_{37,2}$ Me) und Heptatriaconta-8E,15E,22E-trien-2-on ($C_{37,3}$ Me) beinhaltet (Prah et al., 1987):

$$U^k_{37} = [C_{37,2}\text{Me}] / ([C_{37,2}\text{Me}] + [C_{37,3}\text{Me}])$$

[x] = Konzentration der Substanz x

Der U^k_{37} -Index ist in einem weiten Bereich (4-29 °C) direkt proportional zur Wassertemperatur, die während der Alkenon-Biosynthese durch bestimmte Coccolithophoridenarten in der euphotischen Schicht geherrscht hat (Prah et al., 1987). In diesem Kapitel wird

- a) für den Verankerungszeitraum der qualitative saisonale Verlauf der aus den einzelnen Proben bestimmten U^k_{37} -Indizes beschrieben. Zum Vergleich wird der aus einem klimatologischen Datensatz (Levitus, 1982) entnommene Temperaturverlauf in der euphotischen Zone in 20 m (für L1 und L2) bzw. 50 m Tiefe (für L3) verglichen.
- b) Es wird der U^k_{37} -Index berechnet, welcher sich "aktuell" mit den Sinkstoffen im Oberflächensediment abbildet. Dafür wird der U^k_{37} -Index bestimmt, der in den während des Beprobungszeitraumes insgesamt gefangenen Partikeln enthalten ist. Der sich ergebende Wert wird in Kap. 4.4. mit dem tatsächlich im Oberflächensediment vorhandenen U^k_{37} -Index verglichen.
- c) Die - wenn vorhanden - tendenzielle Veränderung der Alkenonverhältnisse in den Sinkstoffen mit der Tiefe wird beschrieben, um u.U. in der Diskussion einen Hinweis für das Fangverhalten bezüglich der Herkunft der Partikel zu erhalten.

Je nach verwendeter Kalibrierung lassen sich den U^k_{37} -Indizes unterschiedliche Werte für die Temperaturen zuordnen, worauf in Kapitel 5.1.3.3. eingegangen wird.

4.3.1. Station L3 (53°N, 21°W)

Abb. 36 zeigt den saisonalen Verlauf der aus den einzelnen Partikelproben in 1000 m und 2200 m Tiefe bestimmten U^k_{37} -Indizes (Tab. 19) zwischen September 1993 und Juni 1995 auf der Position 53°N, 21°W. Zum Vergleich enthält sie außerdem den klimatologisch erwarteten Temperaturverlauf (Levitus, 1982) in 50 m Tiefe, der für dieses Seegebiet angenommenen durchschnittlichen Wachstumsregion von Coccolithophoriden. Die exakte Bestimmung der Wachstumstiefe ist hier unwesentlich, da von ihr nur die Amplitude im saisonalen Verlauf der Wassertemperatur, welche die lebenden Algen umgibt, bestimmt wird. Von Interesse wird im folgenden viel mehr der qualitative saisonale Verlauf der Wassertemperatur in der euphotischen Zone sein, und der ist in Tiefen von 0-100 m praktisch gleich.

Tab. 19: U^k_{37} - Indizes in Sinkstoffen auf Station L3 in 1000 m und 2200 m Tiefe

Fangintervall von-bis	U^k_{37} -Index		Fangintervall von-bis	U^k_{37} -Index	
	1000 m	2200 m		1000 m	2200 m
27.09.-26.10.93	0,44	0,40	16.06.-30.06.94	0,35	0,34
26.10.-24.11.93	0,42	0,38	30.06.-14.07.94	0,36	0,35
24.11.-23.12.93	0,41	0,38	14.07.-28.07.94	0,37	0,35
23.12.-21.01.94	0,41	0,37	28.07.-11.08.94	0,37	0,36
21.01.-19.02.94	0,39	0,38	11.08.-25.08.94	0,37	0,37
19.02.-20.03.94	0,39	0,35	25.08.-22.09.94	0,41	0,41
20.03.-03.04.94	0,42	0,37	22.09.-20.10.94	0,42	0,41
03.04.-17.04.94	0,41	0,37	20.10.-17.11.94	0,40	0,40
17.04.-01.05.94	0,37	0,39	17.11.-15.12.94	0,39	0,37
01.05.-15.05.94	0,35	0,35	15.12.-12.01.95	0,36	0,37
15.05.-29.05.94	0,32	0,33	12.01.-09.02.95	n.d.	0,33
			09.02.-09.03.95	0,35	0,34
			09.03.-06.04.95	0,35	n.d.
			06.04.-20.04.95	0,37	0,39
			20.04.-04.05.95	0,31	0,32
			04.05.-18.05.95	0,29	0,27
			18.05.-01.06.95	0,28	0,29
			01.06.-15.06.95	0,33	0,33

n.d. = In dieser Probe wurden keine Alkenone detektiert

Die U^k_{37} -Indizes variieren im betrachteten Zeitraum zwischen 0,27 und 0,45. Die größten Werte werden in den Sinkstoffen der Monate August und September beider Jahre gemessen, also entsprechend den klimatologisch erwarteten Höchsttemperaturen jeweils im Spätsommer. Im Vergleich zum Levitus-Temperaturverlauf in 50 m Tiefe tritt das jährliche Minimum der U^k_{37} -Indizes erst mit zwei- bis dreimonatiger Verzögerung in den jeweils im Mai gewonnenen

Partikelproben ein. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich nach dem Levitus-Datensatz (1982) das Oberflächenwasser schon wieder in einer deutlichen Erwärmungsphase. Dieser zwei- bis dreimonatige Offset wird auch auf den noch folgenden Stationen L2 und L1 beobachtet und scheint daher systematischer Natur zu sein. In Kap. 5.1.3.1. wird dieses Phänomen ausführlich interpretiert und die sich aus ihm ergebenden Konsequenzen diskutiert.

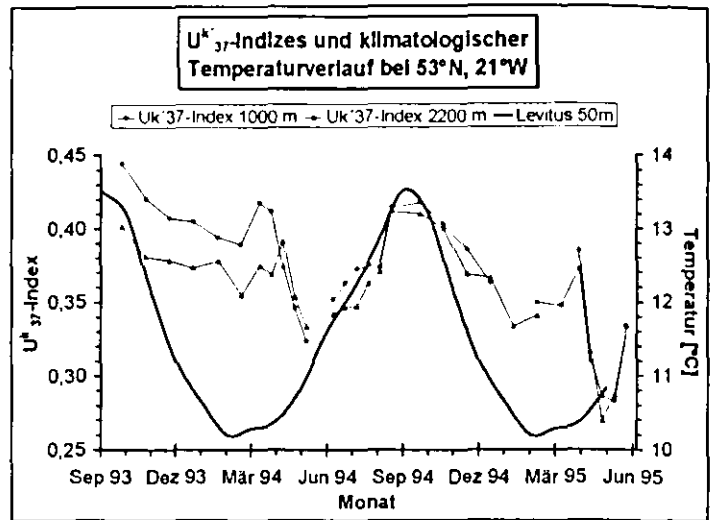


Abb. 36: U^k_{37} -Indizes in Sinkstoffen aus 1000 und 2200 m Tiefe verglichen mit der Wassertemperatur in 50 m Tiefe (Levitus, 1982) von September 1993 bis Juni 1995 bei L3

Die jährlichen Minima in den U^k_{37} -Indizes der jeweiligen Partikelproben fallen in ihren absoluten Werten stark unterschiedlich aus. Der Wert geht im Mai 1994 auf 0,32 zurück, ein winterlicher Abfall vom Sommermaximum um 0,12. Für den anschließenden Verankerungszeitraum 1994/95 ist diese Differenz zwischen den Extremwerten hingegen um 40 % größer, hervorgerufen durch die weitaus stärkere Abnahme des U^k_{37} -Indizes im Mai 1995 auf 0,27. Möglicherweise herrscht im Verankerungsgebiet zumindest im beobachteten Zeitraum eine hohe interannuelle Variabilität bezüglich der Tiefsttemperaturen im Oberflächenwasser. Der nach den klimatologischen Daten erwartete steile Abfall der Oberflächenwassertemperatur während der Monate November bis Februar wird durch die U^k_{37} -Indizes in den entsprechenden Proben nicht bestätigt. Statt dessen steigen die U^k_{37} -Indizes in beiden Jahren nach seichtem Abfall einen Monat vor Erreichen ihrer Tiefstwerte noch einmal kurzzeitig im März/April wider Erwarten leicht an. Dieses ebenfalls allgemein beobachtete Phänomen wird auch in Kap. 5.1.3.1. weiter diskutiert werden.

Aus dem für eine einzelne Partikelprobe quantifizierten Alkenonfluß [$\text{ngm}^{-2}\text{d}^{-1}$] läßt sich durch Multiplikation mit der Fangdauer [d] der Alkenonintervallfluß [$\text{ngm}^{-2}\text{Intervall}^{-1}$] für das betreffende Fangintervall berechnen. Die Summierung sämtlicher Alkenonintervallflüsse im Verankerungszeitraum von September 1993 bis Juni 1995 ergibt den Alkenongesamtfluß für diese Dauer. Der aus dem Alkenongesamtfluß errechnete U^k_{37} -Index liegt mit 0,32 beträchtlich

unterhalb des sich aus Maximum und Minimum ergebenden Mittelwertes von 0,36. Das im fast zweijährigen Verankerungszeitraum sedimentierte und als frisches Oberflächensediment abgelagerte partikuläre Material enthält somit einen U^{K}_{37} -Index, wie er für winterliche Temperaturen im Oberflächenwasser - unter Berücksichtigung des erwähnten "Offsets" etwa im Februar 1994 - typisch ist. Die Ursache liegt in dem Auftreten der niedrigsten gemessenen U^{K}_{37} -Indizes von 0,27-0,29 zu Zeiten des mit Abstand höchsten Alkenonflusses im April/Mai 1995.

Der saisonale Gang der U^{K}_{37} -Indizes bezüglich seines qualitativen Verlaufs ist in beiden Tiefen fast parallel (Abb. 36). Zeitliche Änderungen im U^{K}_{37} -Index der sedimentierenden Partikel werden in beiden Probenahmetiefen noch im gleichen Probenahmeintervall registriert. Bei einer Betrachtung der Absolutwerte läßt sich der Verankerungszeitraum auf dieser Position jedoch in zwei Bereiche unterteilen. Von Beginn der Probenahme im September 1993 bis April 1994 werden in den Partikelproben aus 1000 m Tiefe regelmäßig höhere Werte für deren

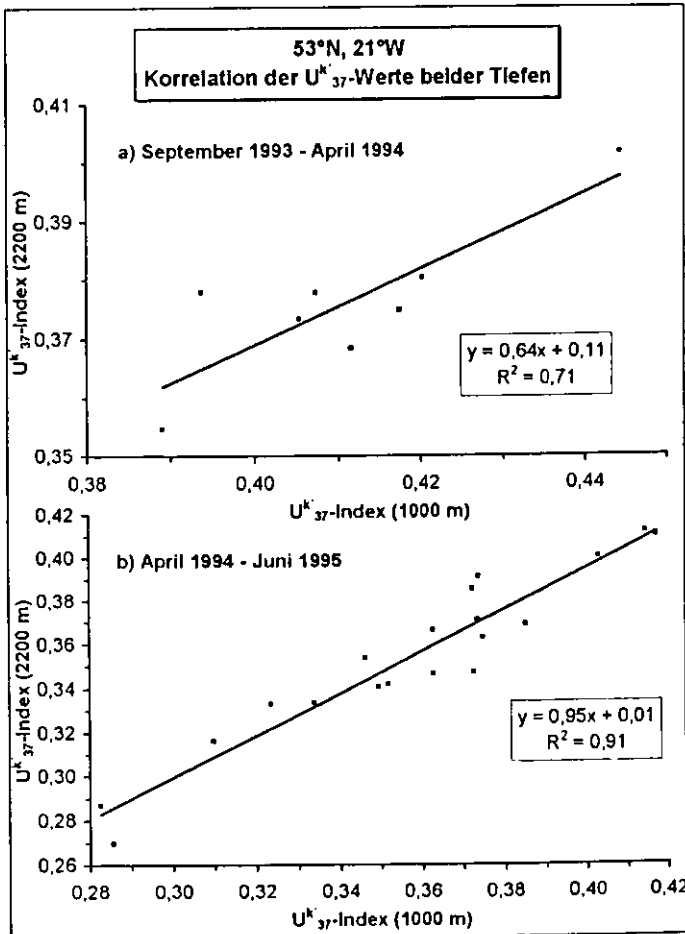


Abb. 37: Korrelation der U^{K}_{37} -Indizes der im identischen Fangintervall gewonnen Sinkstoffproben aus 1000 m und 2200 m Tiefe für den Zeitraum von a) September 1993 - April 1994 und b) April 1994 - Juni 1995 bei L3

U^{K}_{37} -Index gemessen als in denen des jeweils identischen Fangintervalls aus 2200 m Tiefe. Im anschließenden Zeitraum von April 1994 bis zur Bergung der Verankerung im Juni 1995 ist die Situation verändert. Nun wird in den Partikeln beider Tiefen nicht nur qualitativ, sondern auch annähernd quantitativ der gleiche saisonale Verlauf des U^{K}_{37} -Indizes festgestellt. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes sind in Abb. 37 - getrennt nach den beiden erwähnten Zeitabschnitten - die "zusammengehörigen" U^{K}_{37} -Indizes aus beiden Probenahmetiefen eines jeweiligen Sammelzeitraumes dargestellt. Zwischen April 1994 und Juni 1995 (Abb. 37b) liegen die Wertepaare bei extrem hoher Signifikanz ($R^2 = 0,91$) auf einer

fast durch den Nullpunkt laufenden Geraden mit der Steigung 0,95. Die U_{37}^k -Indizes sind für diese Dauer also in beiden Probenahmetiefen wertgleich, was innerhalb des betreffenden Zeitraums für eine Beprobung des identischen Partikelkörpers in beiden Tiefen spricht. Anders ist die Situation in den Monaten zwischen September 1993 und April 1994 (Abb. 37a). Das gleiche Verfahren führt hier mit einer immer noch relativ guten Korrelation ($R^2 = 0,71$) zu einer Ausgleichsgeraden mit sehr viel flacherer Steigung (0,64). In diesem Fall ist über den betrachteten Zeitraum eine stabile Situation vorhanden, in der den Sinkstoffallen offenbar verschiedene Oberflächeneinzugsgebiete sedimentierender Partikel mit unterschiedlichen Wassertemperaturen in der euphotischen Zone zuzuordnen sind. Theoretisch denkbar wäre auch ein bisher unbekannter spezifischer, während der "vertikalen" Sedimentation überproportional starker Abbau von $C_{37,2}$ gegenüber $C_{37,3}$.

4.3.2. Station L2 (47°N, 20°W)

Auf der Position 47°N, 20°W liegen für eine Tiefe von 2000 m Alkenondaten (Tab. 20) über einen Zeitraum von fast drei Jahren (Juli 1992 - Mai 1995), allerdings mit einer größeren Unterbrechung im Sommer 1993, vor (Abb. 38). In drei Proben (unausgefüllte Kreise) verhindern extrem niedrige Alkenongehalte und Massenflüsse eine verlässliche Bestimmung der U_{37}^k -Indizes in den Partikeln. Diese Tatsache sowie Kontamination einiger Proben durch Fischbeifang führten vor allem im Winter 1993/94 zu nur wenigen gesicherten Datenpunkten. Dennoch lassen sich auch hier, z.B. durch Vergleich mit dem ebenfalls in Abb. 38 enthaltenen klimatologischen Temperaturverlauf in 20 m Tiefe (Levitus, 1982), wichtige Aussagen treffen, die Ihren Beitrag zu einer Bewertung der regionalen Unterschiede des partikulären Sinkstoffmaterials liefern.

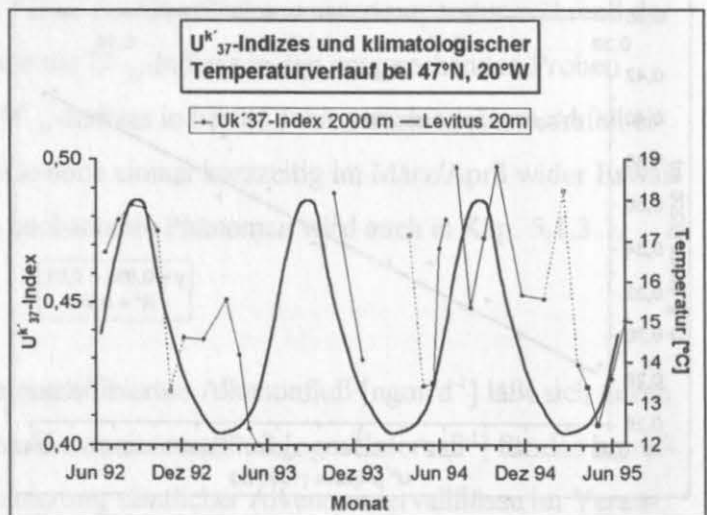


Abb. 38: U_{37}^k -Indizes in Sinkstoffen aus 2000 m Tiefe verglichen mit der Wassertemperatur in 20 m Tiefe (Levitus, 1982) von Juni 1992 bis Juni 1995 bei L2

Tab. 20: U^k_{37} - Indizes in Sinkstoffen auf Station L2 in 2000 m Tiefe (eingeklammerte Werte aufgrund zu niedriger Alkenonkonzentration unsicher)

Fangintervall von-bis	U^k_{37} -Index	Fangintervall von-bis	U^k_{37} -Index	Fangintervall von-bis	U^k_{37} -Index
10.06.-08.07.92	0,47	27.09.-24.11.93	(0,49)	30.06.-28.07.94	0,50
08.07.-05.08.92	0,48	24.11.-21.01.94	0,43	28.07.-25.08.94	0,45
05.08.-02.09.92	0,48	21.01.-20.03.94	Kontamination	25.08.-22.09.94	0,47
02.09.-30.09.92	0,48	20.03.-17.04.94	(0,47)	22.09.-20.10.94	0,50
30.09.-28.10.92	0,47	17.04.-15.05.94	0,42	20.10.-15.12.94	0,45
28.10.-25.11.92	(0,42)	15.05.-29.05.94	0,42	15.12.-09.02.95	0,45
25.11.-23.12.92	0,44	29.05.-12.06.94	0,47	09.02.-09.03.95	(0,49)
23.12.-17.02.93	0,44	12.06.-26.06.95	0,48	09.03.-06.04.95	0,43
17.02.-31.03.93	0,45			06.04.-20.04.95	0,42
31.03.-14.04.93	0,43			20.04.-18.05.95	0,41
14.04.-12.05.93	0,41			18.05.-15.06.95	0,42
12.05.-26.05.93	0,40			15.06.-12.07.95	0,44

Der U^k_{37} -Index variiert innerhalb der beobachteten drei Jahre in einem sehr engen Bereich mit Werten von 0,4 bis 0,5. Sein saisonaler Verlauf spiegelt qualitativ ungefähr den der klimatologisch erwarteten Wassertemperaturen (Levitus, 1982) in der euphotischen Schicht bei 47°N wider. Die saisonale Schwankungsbreite ist - über den beobachteten Zeitraum betrachtet - praktisch konstant und hat einen Wert von ca. 0,09. Die interannuelle Variabilität bezüglich der saisonalen Temperaturschwankungen im Oberflächenwasser ist in dieser Meeresregion im beobachteten Zeitraum vergleichsweise gering (< 10 %).

Höchstwerte zwischen 0,47 und 0,50 für die U^k_{37} -Indizes treten alljährlich im September/Oktober auf. Nach Levitus (1982) werden zur gleichen Zeit die maximalen Temperaturen im Oberflächenwasser erwartet. Für den Sommer 1994 zeigt Abb. 38 nach relativ steilem Anstieg der U^k_{37} -Indizes im Juni eine kurzfristige deutliche Absenkung für etwa vier Wochen. Anschließend steigt der U^k_{37} -Index in den im August gewonnenen Proben wieder auf durchschnittliche Sommerwerte um 0,48 an. Der Grund dafür könnte ein kurzfristiger und nur vorübergehend andauernder Wechsel des Herkunftsgebietes der in 2000 m Tiefe gefangenen Partikel durch Änderung der Strömungsverhältnisse sein. Wie in Kapitel 3.1.1. beschrieben worden ist, sind Strömungsänderungen bei 47°N nicht selten, da dieses Gebiet im Einfluß sowohl des nördlich verlaufenden Golfstroms als auch des Azorenstroms im Süden liegt. Die kurzfristige Abnahme der U^k_{37} -Indizes in den Partikelproben kann je nach verwendeter Kalibrierung (vgl. Kapitel 5.1.3.3.) einen Temperaturunterschied von mehreren Grad Celsius ausmachen. Bei Betrachtung der zeitlichen Lage der Minima im saisonalen Verlauf der in den Partikelproben

bestimmten U_{37}^k -Indizes (April) einerseits und der nach Levitus (1982) in 20 m Tiefe erwarteten Wassertemperaturen (Februar) andererseits fällt auch bei 47°N eine alljährlich konstante zeitliche Verzögerung auf. Dieser "Offset" hat wie der bei 53°N (Kap. 4.3.1.) eine Größenordnung von 2-3 Monaten.

Vergleichbar mit der Situation bei L3 verläuft die winterliche Abnahme des U_{37}^k -Indizes in ihrer Intensität nicht gemäß dem klimatologisch erwarteten Temperaturabfall (Levitus, 1982) im Oberflächenwasser. In den Jahren 1992/93 und 1994/95 bleibt die Alkenonzusammensetzung in den Sinkstoffen zwischen November und April annähernd konstant, und erst im folgenden Monat werden in beiden Jahren nach steilem Abfall des U_{37}^k -Indizes dessen saisonale Minimalwerte erreicht.

Die niedrigsten U_{37}^k -Indizes werden in den Sinkstoffen registriert, die während der Hauptsedimentationsereignisse in bezug auf Alkenone - nach den Ergebnissen in Kap. 4.1.2. und Kap. 4.2.2. im April/Mai - gefangen worden sind. Dieses führt dazu, daß die insgesamt im Verankerungszeitraum herabsinkenden Partikel nicht den Mittelwert aller U_{37}^k -Indizes von 0,45 enthalten. Stattdessen lagern die Sinkstoffe einen um 0,02 (das entspricht immerhin 25 % der jährlichen Amplitude) kleineren Wert im Oberflächensediment ab, der typisch wäre für im Winter sedimentierendes Material. Diese Abweichung kann je nach verwendeter Kalibrierung einen Temperaturunterschied zum jährlichen Mittel von 0,9 °C ausmachen. Auf der Position 47°N,

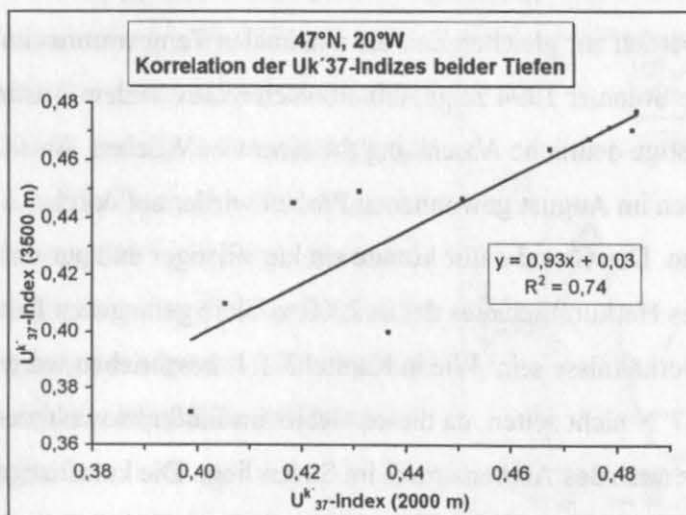


Abb. 39: Korrelation der U_{37}^k -Indizes der im identischen Fangintervall gewonnen Sinkstoffproben aus 2000 m und 3500 m Tiefe für den Zeitraum von Juni 1992 bis Mai 1993 bei L2

20°W ist ein Tiefenvergleich für die aus dem partikulären Material ermittelten U_{37}^k -Indizes nur für die Zeit vom Juni 1992 bis Mai 1993 möglich. In dieser Zeit ist parallel zur Sinkstoffalle in 2000m eine in 3500 m Tiefe mit identischen Probenahmeintervallen verankert gewesen. Die wenigen sich daraus ergebenden Wertepaare führen in Abb. 39 zu einer praktisch durch den Nullpunkt verlaufenden Ausgleichsgeraden ($R^2 =$

0,74) mit der Steigung 0,93. Bei Berücksichtigung einer relativ schlechten Korrelation haben wir eine ähnliche Situation vorliegen wie während der späteren Phase bei 53°N. Im Mittel sind in den gewonnenen Sinkstoffen, welche während des identischen Fangintervalles in 2000 m und 3500 m Tiefe gewonnen worden sind, gleiche U_{37}^k -Indizes enthalten.

4.3.3. Station L1 (33°N, 21°W)

Bestimmt worden sind die U_{37}^k -Indizes (Tab. 21) von insgesamt 36 Proben partikulären Sinkstoffmaterials, welches aus in 2000 m und 4000 m Tiefe parallel verankerten Sinkstoffallen stammt. Abb. 40 zeigt ihren saisonalen Verlauf während des einjährigen Verankerungszeitraumes von September 1993 bis August 1994 auf der Position 33°N, 21°W. Das Fangintervall beträgt je Probe 13 bzw. 27 Tage. Zum Vergleich ist in Abb. 40 zusätzlich der nach einem klimatologischen Datensatz (Levitus, 1982) monatlich gemittelte Temperaturverlauf bei 33°N für eine Tiefe von 20 m mit Werten zwischen 18°C und 24°C enthalten.

Mit absoluten Werten zwischen 0,60 und 0,75 variieren die ermittelten U_{37}^k -Indizes im betrachteten Zeitraum bei einer maximalen Differenz von 0,15 in einer mit den vorgestellten Ergebnissen der Verankerungen L2 und L3 vergleichbaren Größenordnung. Ein interannueller Vergleich ist aufgrund der nur einjährigen Probenahmedauer bei L1 nicht möglich. Die aus beiden Probenahmetiefen - 2000 m und 4000 m - vorliegenden Werte weisen einen parallelen sai-

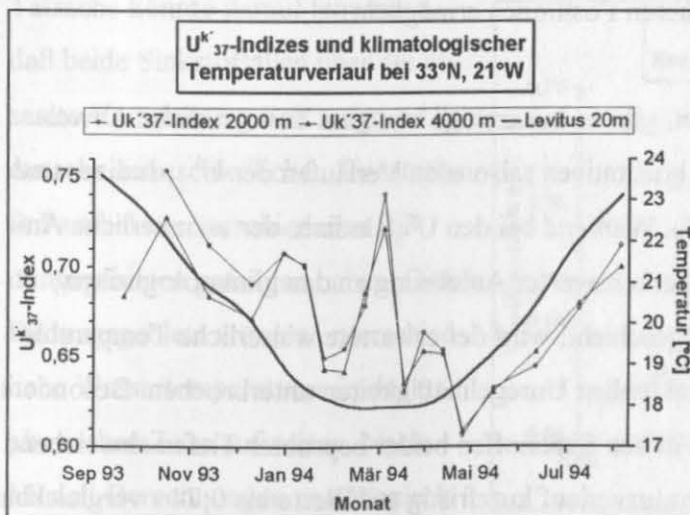


Abb. 40: U_{37}^k -Indizes in Sinkstoffen aus 2000 m und 4000 m Tiefe verglichen mit der Wassertemperatur in 20 m Tiefe (Levitus, 1982) von September 1993 bis September 1994 bei L1

sonalen Verlauf auf. Qualitativ ist er zumeist mit dem nach Levitus (1982) erwarteten Temperaturverlauf in einer Tiefe von 20 m vergleichbar. Die vorhandenen Abweichungen deuten auf unterschiedliches Material bezüglich seines Herkunftsgebietes oder Bildungszeitpunktes hin und werden im folgenden Absatz näher beschrieben. Die höchsten U_{37}^k -Indizes in den Sinkstoffen mit Werten um 0,74

Tab. 21: U^k_{37} - Indizes in Sinkstoffen auf Station L1 in 2000 m und 4000 m Tiefe

Fangintervall von-bis	U^k_{37} - Index		Fangintervall von-bis	U^k_{37} - Index	
	2000 m	4000 m		2000 m	4000 m
20.09.-17.10.93	n.d.	0,68	12.03.-25.03.94	0,74	0,72
17.10.-13.11.93	0,75	0,73	25.03.-07.04.94	0,63	0,64
13.11.-10.12.93	0,71	0,68	07.04.-20.04.94	0,66	0,65
10.12.-06.01.94	0,69	0,67	20.04.-03.05.94	0,65	0,65
06.01.-19.01.94	0,71	0,71	03.05.-16.05.94	0,61	0,61
19.01.-01.02.94	0,70	0,70	16.05.-12.06.94	0,63	0,63
01.02.-14.02.94	0,65	0,64	12.06.-09.07.94	0,64	0,65
14.02.-27.02.94	0,65	0,64	09.07.-05.08.94	0,68	0,68
27.02.-12.03.94	0,68	0,69	05.08.-02.09.94	0,71	0,70

werden entsprechend den Temperaturerwartungen im Oberflächenwasser zu Verankerungsbeginn im Frühherbst 1993 gemessen. Bei Beendigung der Probenahme im Spätsommer 1994 werden wieder Werte von über 0,70 registriert. Innerhalb des Verankerungszeitraums wird kein Maximum bezüglich des U^k_{37} -Indizes vollständig durchlaufen, so daß eine Aussage über die relative Lage zum klimatologisch erwarteten Höchstwert nicht möglich ist. Hingegen wird - wie bei den weiter nördlich gelegenen Verankerungen L2 und L3 - ein "Offset" in bezug auf die zeitliche Lage der Minima für die aus beiden Beprobungstiefen bestimmten U^k_{37} -Indizes (Mai) einerseits und für den nach Levitus (1982) erwarteten Temperaturverlauf (Februar-April) andererseits beobachtet. Die gemessenen Alkenonflüsse während dieser Zeit deuten auch hier auf eine Sedimentation alkenonproduzierender Coccolithophoriden hin, was diesen Ergebnissen die nötige Aussagekraft und eine gute Vergleichbarkeit mit den schon beschriebenen Situationen auf den beiden nördlicheren Positionen ermöglicht.

Wie im vorherigen Absatz kurz erwähnt, gibt es kurzzeitige und zum Teil deutliche Abweichungen beim Vergleich zwischen den qualitativen saisonalen Verläufen der U^k_{37} -Indizes und der Levitus-Temperaturkurve (Abb. 40). Während bei den U^k_{37} -Indizes der sommerliche Anstieg 1994 sehr gleichmäßig und in bemerkenswerter Anlehnung an den klimatologischen Temperaturverlauf für diese Jahreszeit geschieht, wird der erwartete winterliche Temperaturabfall 1993 in den U^k_{37} -Indizes von punktuellen Unregelmäßigkeiten unterbrochen. Besonders im März 1994 steigen die U^k_{37} -Indizes in den Sinkstoffen beider beprobter Tiefen abweichend vom klimatologisch erwarteten Temperaturverlauf kurzfristig auf Werte bis 0,74 - vergleichbar mit den Maxima im Frühherbst 1993 - an. "Erwartet" wird hier ein Wert von ca. 0,63. Ähnliche "Zwischenhochs" werden, wenn auch in weit weniger ausgeprägter Form, zum Jahreswechsel 1993/94 und im April kurz vor Erreichen des Minimums registriert. Da die Ergebnisse

einer Sinkstofffalle durch die zweite voll bestätigt werden, können Meßfehler ausgeschlossen werden. Bei den Proben mit unerwartet hohen U^k_{37} -Indizes handelt es sich interessanterweise um diejenigen Sammelintervalle, in denen geringe Alkenonflüsse die bezüglich *Emiliania huxleyi* drei großen Sedimentationsereignisse voneinander trennen (Abb. 19). Diese Auffälligkeit wird in Kap. 5 noch diskutiert.

Die nach den Ergebnissen in Kap. 3.1.3. und Kap. 3.2.3. entscheidenden Sedimentationsereignisse für die verantwortliche Coccolithophoridenart werden von besonders niedrigen U^k_{37} -Indizes in ihrem Probenmaterial begleitet. Die insgesamt auf dieser Position im Beprobungszeitraum gewonnenen Partikel enthalten daher einen um 40 % unter dem Jahresdurchschnitt von 0,68 liegenden U^k_{37} -Index von 0,65. Entsprechend wird eine niedrige, die winterlichen Verhältnisse in der euphotischen Schicht widerspiegelnde Oberflächenwassertemperatur im Sediment abgespeichert.

In Abb. 41 sind die U^k_{37} -Indizes aus 2000 m und 4000 m Tiefe als Wertepaar für jedes einzelne Fangintervall zwischen Oktober 1993 und August 1994 aufgetragen. Bei sehr hoher Signifikanz ($R^2 = 0,93$) liegen die Wertepaare auf einer recht flach verlaufenden Geraden mit der Steigung 0,82. Der Schnittpunkt mit der y-Achse ist relativ weit vom Achsenkreuz entfernt. Der hohe Korrelationskoeffizient zeigt an, daß über den gesamten Zeitraum der Unterschied zwischen den U^k_{37} -Indizes beider Tiefen gleichförmig ist. Die geringe Steigung der Ausgleichsgeraden signalisiert eine zeitlich stabile Zunahme des U^k_{37} -Indizes mit der Tiefe. Diese Tatsache könnte darauf hinweisen, daß beide Sinkstofffallen über die gesamte Verankerungszeit aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Einsattztiefe Partikel aus verschiedenen Bildungsgebieten gefangen haben. Diese Bildungsgebiete würden unterschiedliche Wassertemperaturen in der euphotischen Zone aufweisen. Nach Modell-Berechnungen von Wanieck et al. (1996) können die

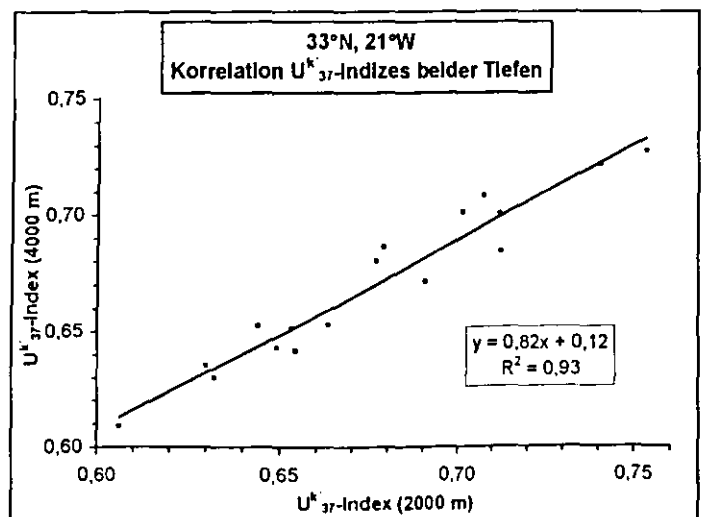


Abb. 41: Korrelation der U^k_{37} -Indizes der im identischen Fangintervall gewonnen Sinkstoffproben aus 2000 m und 4000 m Tiefe für den Zeitraum von September 1993 bis September 1994 bei L1

Einzugsgebiete weit auseinanderliegen. Ihre Entfernung ist vor allem durch die Strömungsverhältnisse im Verankerungsgebiet abhängig.

4.4. Sediment

In diesem Kapitel werden die U^{K}_{37} -Indizes und Alkenongehalte im Oberflächensediment sowie darunter gelegener Sedimentschichten auf den Positionen 53°N/21°W, 47°N/20°W und 33°N/21°W - entsprechend den Verankerungspositionen - vorgestellt. Die Ergebnisse aus dem "relativ frischen" Oberflächensediment werden verglichen mit den Erkenntnissen, die diesbezüglich aus den Sinkstoffen auf der jeweiligen Position gewonnen worden sind. Ein regionaler Vergleich findet gemeinsam mit dem der Sinkstofffallenergebnisse in Kap. 5.1.3.2. und Kap. 5.1.2. statt.

4.4.1. Station L3 (53°N, 21°W)

Auf dieser Position liegen Ergebnisse (Tab. 22) aus dem Oberflächensediment (0-1 cm) sowie zwei weiteren Tiefenbereichen (1-2 und 2-3 cm) vor. In Abb. 42 ist der Alkenongehalt für jede der Proben dargestellt. Er beträgt im Oberflächensediment mit 93 pg/mg Trockengewicht nur noch 0,9 % des Gehaltes der zwischen September 1993 und Juni 1995 insgesamt herabsinkenden Partikel (9 ng/mg) in der Wassersäule. Dieser enorme Abfall des partikulären Gehaltes an organischen Bestandteilen beim Übergang von der Wassersäule in das Sediment wird auch an anderen Substanzklassen - wie z.B. Aminosäuren

(Lundgreen, 1996) - im gleichen Probenmaterial festgestellt.

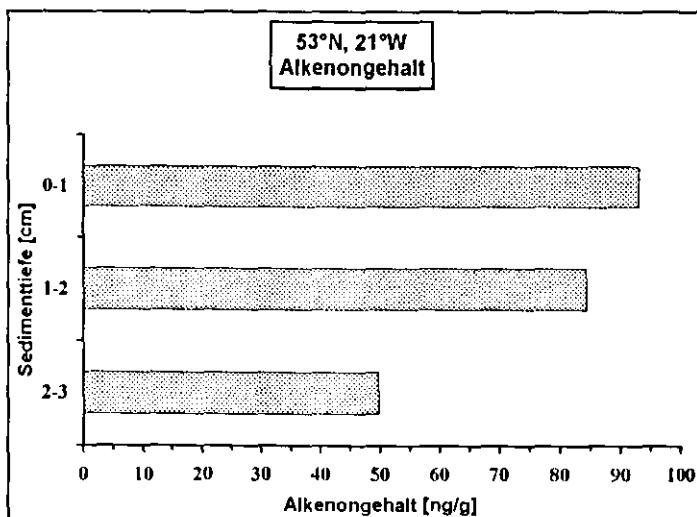


Abb. 42: Mittlere Alkenongehalte für drei Tiefenbereiche im Sediment bei L3

Tab. 22: Alkenongehalte und U^k_{37} - Indizes im Sediment (Tiefenintervalle) auf Station L3

Tiefe (cm)	Alkenongehalt (pg/mg Sed.)	U^k_{37} -Index
0-1	93	0,33
1-2	85	0,33
2-3	50	0,32

Der Alkenongehalt nimmt mit zunehmender Sedimenttiefe ab, so daß er in 2-3 cm Tiefe nur noch 50 % des Wertes an der Oberfläche beträgt. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß benthische Organismen durch Bioturbation eine weitgehende Durchmischung des Sediments bewirken können. Im oberflächennahen Bereich kann dann auch bei Kenntnis der Sedimentationsrate keine strenge Beziehung zwischen dem Alter einer Sedimentprobe und deren Entnahmetiefe hergestellt werden. Rückschlüsse auf die Kinetik des Abbaus von Alkenonen im Sediment sind aufgrund des unbekannten Durchmischungsgrades nicht mehr möglich.

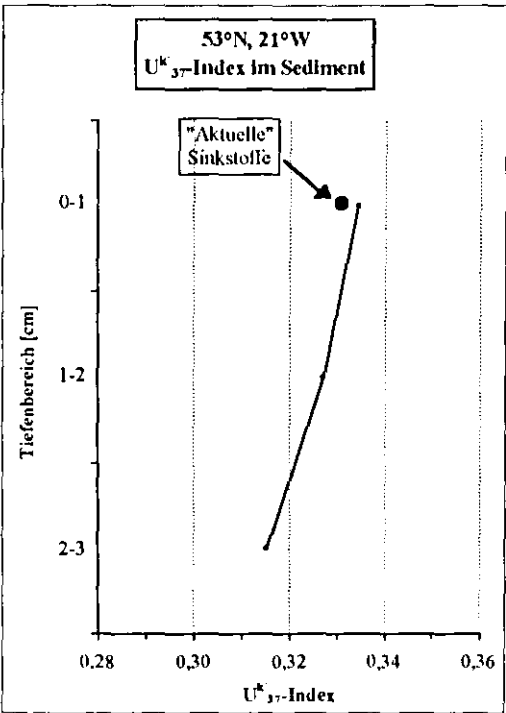


Abb. 43: Mittlere U^k_{37} -Indizes für drei Tiefenbereiche im Sediment bei L3

Die in den vorliegenden drei Tiefenhorizonten bestimmten U^k_{37} -Indizes (Tab. 22) sind praktisch gleich mit Werten zwischen 0,33 an der Sedimentoberfläche (0-1 cm) und 0,32 in der aus 2-3 cm Tiefe entnommenen Probe (Abb. 43). Zum Vergleich enthält Abb. 43 außerdem den "frischen" U^k_{37} -Index für die zwischen September 1993 und Juni 1995 insgesamt gewonnenen Partikel. Die U^k_{37} -Indizes in den Sinkstoffen und im Oberflächensediment sind praktisch identisch. Wichtig für die Beurteilung dieses Ergebnisses ist die Tatsache, daß in bezug auf die sedimentierenden Partikel eine fast geschlossene zweijährige Zeitreihe vorliegt. Die Übereinstimmung der U^k_{37} -Indizes in Oberflächensediment und Sinkstoffen ist ein Hinweis darauf, daß es sich bei dem vorliegenden Veranke-

rungszeitraum um ein für die letzten Jahrtausende (1 cm Sediment \approx 1000 Jahre) typisches Intervall in bezug auf Zeitpunkt und Ausmaß der Blüte alkenonproduzierender Coccolithophoriden - im Nordostatlantik vorwiegend *Emiliania huxleyi* - handelt.



4.4.2. Station L2 (47°N, 20°W)

Abb. 44 gibt einen Überblick über die bei 47°N in den verschiedenen Sedimentschichten bis in eine Tiefe von 7 cm gemessenen Alkenongehalte (Tab. 23). An der Sedimentoberfläche beträgt der Alkenongehalt 163 pg/mg Trockengewicht, nur noch ca. 3 % des in den auf dieser Position insgesamt in 2000 m Tiefe gewonnenen Partikel (6 ng/mg). Die auch hier registrierte Abnahme des Alkenongehaltes mit zunehmender Sedimenttiefe findet zum größten Teil innerhalb der ersten drei Zentimeter statt. Der Alkenongehalt im Oberflächensediment beträgt beinahe das dreifache des im Tiefenbereich von 2-3 cm (60 pg/mg) vorgefundenen Wertes. In den Proben aus Sedimentschichten unterhalb 2 cm Tiefe findet bei Werten zwischen 40 und 60 pg/mg Trockengewicht praktisch kaum noch eine

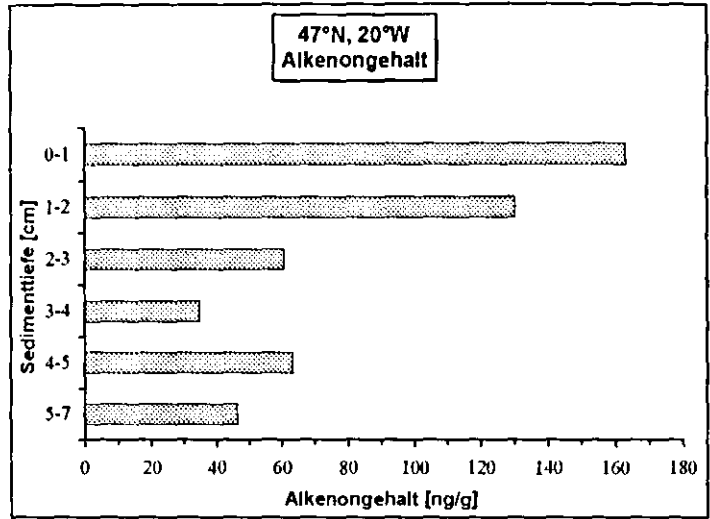


Abb. 44: Mittlere Alkenongehalte für sechs Tiefenbereiche im Sediment bei L2

Änderung im Alkenongehalt statt. Der $U^{k'}_{37}$ -Index (Abb. 45, Tab. 23) hat bis in eine Sedimenttiefe von ca. 5 cm einen relativ konstanten Wert zwischen 0,40 und 0,42. Im Tiefenbereich von 5-7 cm wird mit 0,37 ein erheblich niedrigerer Wert festgestellt. Der $U^{k'}_{37}$ -Index von 0,43 in den bei L2 insgesamt zwischen Juni 1992 und Juni 1995 in 2000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffen ist geringfügig höher als der an der Sedimentoberfläche festgestellte Wert von 0,40. Zu berücksichtigen sind hier eine relativ lange Probenahmeunterbrechung im Sommer 1993 sowie wegen Fischkontamination bzw. zu geringen Probenmengen nicht bearbeitbare Proben in den folgenden zwei Verankerungsserien. Allerdings würden gerade die im Sommer 1993 fehlenden

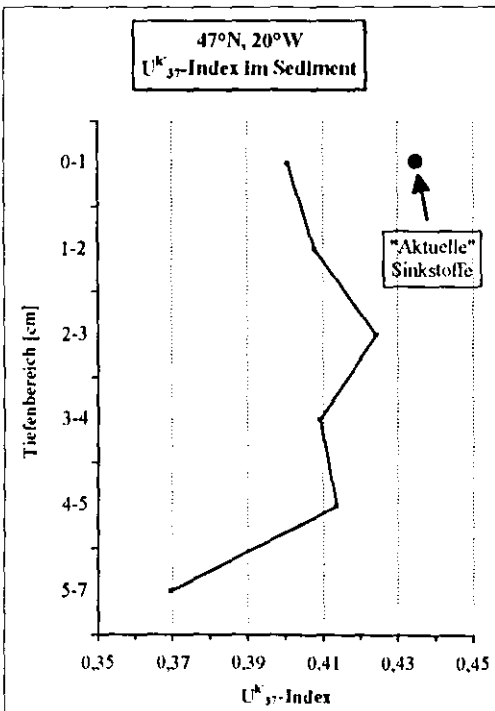


Abb. 45: Mittlere $U^{k'}_{37}$ -Indizes für sechs Tiefenbereiche im Sediment bei L2

Proben durch hohe U^{K}_{37} -Indizes den Gesamtwert zu einem noch höheren Wert verschieben und den Unterschied zum Oberflächensediment weiter vergrößern.

Tab. 23: Alkenongehalte und U^{K}_{37} - Indizes im Sediment (Tiefenintervalle) auf Station L2

Tiefe (cm)	Alkenongehalt (pg/mg Sed.)	U^{K}_{37} -Index	Tiefe (cm)	Alkenongehalt (pg/mg Sed.)	U^{K}_{37} -Index
0-1	164	0,40	3-4	35	0,41
1-2	130	0,41	4-5	63	0,41
2-3	61	0,42	5-7	46	0,37

4.4.3. Station L1 (33°N, 21°W)

In Abb. 46 sind die auf der Position 33°N, 21°W gemessenen Alkenongehalte (Tab. 24) im Sediment von 0-5 cm Tiefe zusammengefaßt. Sie variieren zwischen 180 pg/mg Trockengewicht an der Grenze zum Tiefenwasser bis 90-110 pg/mg Trockengewicht zwischen 2 und 5 cm Sedimenttiefe. Der Alkenongehalt im Oberflächensediment beträgt 0,9 % des Wertes, wie er für die von September 1993 bis August 1994 auf dieser Position in 4000 m insgesamt gewonnenen Sinkstoffe ermittelt worden ist (19,5 ng/mg).

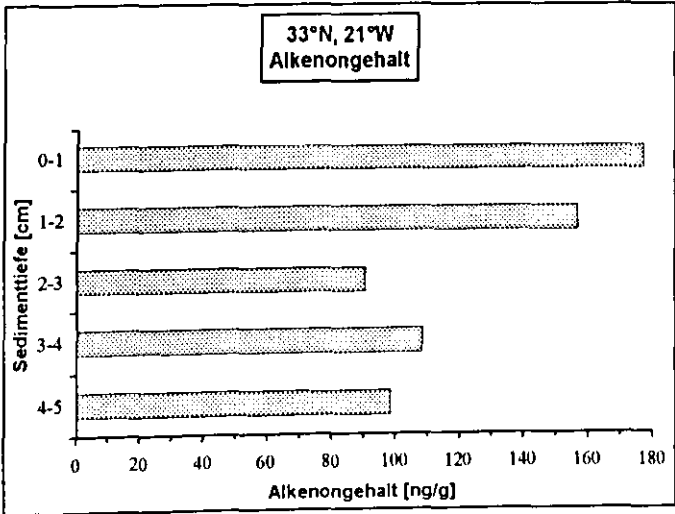


Abb. 46: Mittlere Alkenongehalte für fünf Tiefenbereiche im Sediment bei L1

Tab. 24: Alkenongehalte und U^{K}_{37} - Indizes im Sediment (Tiefenintervalle) auf Station L1

Tiefe (cm)	Alkenongehalt (pg/mg Sed.)	U^{K}_{37} -Index
0-1	178	0,69
1-2	157	0,71
2-3	91	0,68
3-4	109	0,67
4-5	99	0,70

Deutlich erkennbar ist wieder eine Abnahme des Alkenongehaltes in den obersten drei Zentimetern bis auf ca. 60 % des Wertes an der Sedimentoberfläche.

Die U^k_{37} -Indizes in den bei 33°N entnommenen Sedimentproben (Abb. 47) schwanken in ihren Werten zwischen 0,68 und 0,71. Der an der Oberfläche gemessene U^k_{37} -Index von 0,69 unterscheidet sich dabei relativ stark von dem Wert, der in den insgesamt während des Beprobungszeitraumes herabsinkenden Partikeln (0,65) registriert worden ist. In den Sinkstoffen ist der Wert insbesondere durch die ausgedehnten Sedimentationsereignisse im Winter 1994 (Abb. 19) bestimmt worden. Vermutlich handelt es sich bei dem bei L1 beobachteten Partikelfluß der

Verankerungsphase 1993/94 in bezug auf dessen Größenordnung, die vergleichbar ausfällt wie bei L2 und L3, nicht um eine für diese Position typische Situation (s. Kap. 5).

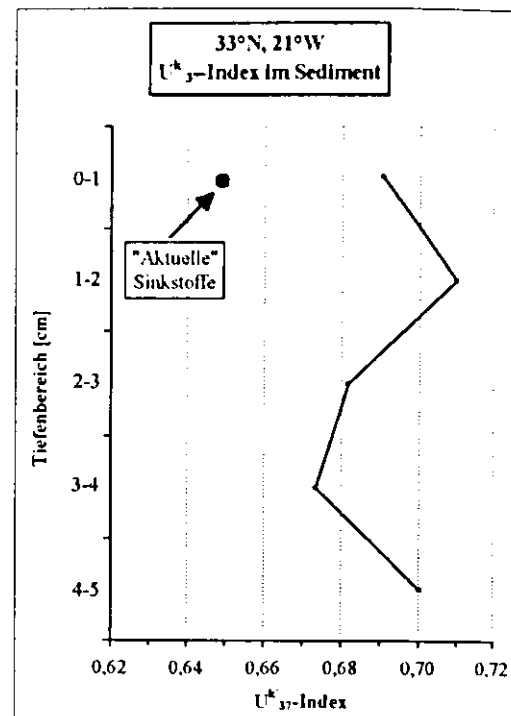


Abb. 47: Mittlere U^k_{37} -Indizes für fünf Tiefenbereiche im Sediment bei L1

5. Diskussion

5.1. Regionaler Vergleich

Die wichtigsten Aspekte der auf den verschiedenen Verankerungsstationen gewonnenen Ergebnisse werden herausgestellt und miteinander verglichen sowie anhand verfügbarer Literatur diskutiert. Aus den Erkenntnissen werden Rückschlüsse gewonnen bezüglich

- a) der Bedeutung von alkenonproduzierenden Coccolithophoriden für den Kalzittransport in die Tiefsee,
- b) der Herkunft der in den Sinkstofffallen gefangenen Partikel,
- c) der Dauer zwischen dem Blütebeginn einer Coccolithophoriden-Blüte und ihrer Ankunft als Sinkstoff in der Tiefsee und
- d) der Sinkgeschwindigkeit sedimentierender, alkenonrelevanter Partikel.

5.1.1. Alkenonflüsse

Nach Kap. 2.2. eignet sich das kurzzeitige Auftreten stark erhöhter Alkenonflüsse sehr gut für die Erkennung abgestorbener, sedimentierender Algenblüten der Art *Emiliania huxleyi*. Voraussetzung ist ein genügend langer Beobachtungszeitraum, um die erhaltenen Absolutwerte zu interpretieren. Zunächst werden die auf den Stationen L1, L2 und L3 beobachteten jährlichen Massen- und Alkenonflüsse verglichen. Dazu wird ihr Durchschnittswert, berechnet aus der Gesamtheit der auf jeder Station vorliegenden Daten, auf 1 Jahr normiert. Die sich ergebenden Werte haben die Einheit $\text{gm}^{-2}\text{y}^{-1}$ bzw. $\mu\text{gm}^{-2}\text{y}^{-1}$. Aufgrund der relativ kurzen Beobachtungsdauer - 1 bis 3 Jahre - sind die für die drei Verankerungspositionen berechneten Jahresflüsse eng an den tatsächlichen Beobachtungszeitraum gekoppelt und dürfen keineswegs als für die derzeitige Epoche repräsentativ angesehen werden. Dieses gilt besonders für die gemeinhin als oligotroph geltende Region bei 33°N , wo in dem dieser Arbeit zugrunde liegenden Probenahmezeitraum von September 1993 bis September 1994 ungewöhnlich hohe Sedimentationsraten registriert worden sind. Hier ist eine Überprüfung durch weitere Beprobung unbedingt erforderlich.

Tab. 25 enthält einen Überblick über die errechneten Jahres-Massenflüsse auf den Stationen L1, L2 und L3 in den verfügbaren Probenahmetiefen. Überraschend bei der Betrachtung der

Tab. 25: Jahresmassenflüsse in verschiedenen Tiefen auf den Stationen L1-L3

Tiefenhorizont	Massenflüsse [$\text{mg}/\text{m}^2\text{y}$]				
	L1		L2		L3
	Honjo et al.	JGOFS-Kiel	Honjo et al.	JGOFS-Kiel	JGOFS-Kiel
1000 m	19,4	keine Daten	20,7	keine Daten	13,9
2000/2200 m	22,4	17,8	26,9	19,7	16,4
3500/4000 m	21,2	21,1	26,2	14,2 ⁽¹⁾	WT: 3000 m

⁽¹⁾ Datenbasis umfaßt weniger als 12 Probenahmemonate

WT: Wassertiefe

im Kieler JGOFS-Projekt gewonnenen Ergebnisse ist zum einen das vergleichsweise geringe Sedimentationsaufkommen auf 53°N. Sathyendranath et al. (1995) beschreiben für diese Region die höchste Primärproduktion im Untersuchungsgebiet (Kap. 2.1.). Zum anderen ist, wie schon angedeutet, der beobachtete Jahresmassenfluß bei L1 und L2 ähnlich hoch, obwohl die Position im zentralen Kanarenbecken im Gegensatz zu 47°N/20°W eher durch oligotrophe Bedingungen charakterisiert ist. Zur Situation bei L1 wird vermutet, daß dort während der Verankerungsdauer zumindest zeitweise das Übergreifen des normalerweise nördlich verlaufenden Azorenstroms nährstoffreiches Wasser in die Region bei 33°N geführt hat. Hierdurch konnte eine für dieses Seegebiet untypische, intensive Bioproduktion und als Folge die umfangreiche Sedimentation der gebildeten Partikel stattfinden. Der Einfluß der Azorenfront auf dieses Seegebiet ist von Käse et al. (1985) beobachtet worden. Leider kann für das Verankerungsjahr 1993/94 der Nachweis aufgrund ausgefallener Stömungsmesser nicht geführt werden.

Für die ersten beiden Stationen werden die innerhalb des Kieler JGOFS-Projektes erhaltenen Daten mit denen einer früheren Arbeit in unmittelbarer Nähe bei 34°N/21°W und 47°N/21°W verglichen (Honjo und Manganini, 1992). Sie zeigen eine relativ gute Übereinstimmung, wobei der in beiden Datensätzen zu beobachtende Zuwachs des Jahres-Massenflusses mit zunehmender Probenahmetiefe gesondert in Kapitel 5.2. diskutiert wird.

Die auf den Verankerungsstationen beobachteten und in Tab. 26 aufgelisteten Werte für die Jahres-Alkenonflüsse sind regional z.T. sehr unterschiedlich. Der mit Abstand höchste

Jahres-Alkenonfluß wird bei L1 beobachtet. In 2000 m Tiefe beträgt er $492 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{y}$, mehr als das Dreifache dessen bei L3 und sogar mehr als das Vierfache des bei L2 registrierten Wertes in vergleichbarer Tiefe. Dieses Ergebnis läßt die Einteilung der Region bei L1 als oligotrophes Meeresgebiet noch fragwürdiger erscheinen, als es beim regionalen Vergleich der Jahres-Massenflüsse schon anklang. Im Unterschied zu den Jahres-Massenflüssen nehmen die Jahresalkenonflüsse bei jeder Position mit zunehmender Tiefe wie erwartet ab.

Tab. 26: Jahresalkenonflüsse in verschiedenen Tiefen auf den Stationen L1-L3

Tiefenhorizont	Alkenon-Fluß [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{y}$]		
	L1	L2	L3
1000 m	keine Daten	keine Daten	162
2000/2200 m	492	115	146
3500/4000 m	410	71	Wassertiefe 3000m

Die Höhe des Alkenonflusses kann als direkter Maßstab für den Umfang sedimentierender Coccolithophoriden -, im Nordatlantik vornehmlich *Emiliana huxleyi* - angesehen werden. Ein plötzlich auftretender und nur für ein oder zwei Fangintervalle andauernder erheblicher Anstieg im Alkenonfluß weist auf die stoßartige Sedimentation einer abgestorbenen Blüte dieser Algenart hin. Tab. 27 enthält für jede Station die Zeiträume, in denen weit über dem Durchschnitt liegende Alkenonflüsse auf die Sedimentation ausgedehnter Blüten von *Emiliana huxleyi* hindeuten.

Tab. 27: Zeiträume kurzzeitig erheblich erhöhter Alkenonflüsse auf den Stationen L1-L3

Station	Zeiträume erhöhter Alkenonflüsse		
	1993	1994	1995
L1 (33°N, 21°W)	keine Daten	01. Feb - 27. Feb 25. Mär - 07. Apr 03. Mai - 16. Mai	keine Daten
L2 (47°N, 20°W)	12. Mai - ?(Abbruch)	15. Mai - 29. Mai	06. Apr - 18. Mai
L3 (33°N, 21°W)	keine Daten	keine Blüte beobachtet	20. Apr - 01. Jun

Bei 47°N wird in 2000 m Tiefe in jedem der drei Verankerungsjahre konstant im April/Mai ein erheblich über den Durchschnitt ansteigender und sich auf diesem Niveau nur 1-2 Fangintervalle haltender Alkenonfluß beobachtet. In diesen Wochen - ca. 7 % der gesamten Verankerungszeit - sedimentieren 50 % der bei L2 in 2000 m Tiefe insgesamt registrierten Alkenonmenge. Bei 53°N ist die zeitliche Konzentrierung des partikulären Alkenonexports ähnlich. Allerdings wird dort im zweijährigen Verankerungszeitraum nur ein einziges bezüglich des Alkenonflusses herausragendes Ereignis im Mai 1995 beobachtet (Abb. 14). Die Station L1 unterscheidet sich insofern von den beiden anderen Positionen, als daß dort in einem einzigen Verankerungsjahr mehrere Phasen beobachtet werden, in denen ein erheblich erhöhter Alkenonfluß auf die Sedimentation von *Emiliana huxleyi* hinweist. Diese Phasen treten, deutlich voneinander getrennt, in kurzem Abstand zwischen Februar und Mai 1994 auf. Innerhalb der drei in Tab. 27 aufgeführten Perioden - zusammen ca. 15 % der Verankerungsdauer - sinken 70 % der insgesamt sedimentierenden Alkenonmenge aus der euphotischen Zone in die Tiefsee.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auf jeder der beprobten Positionen mindestens 50 % des insgesamt beobachteten partikulären Alkenontransportes innerhalb weniger Wochen stattfindet. Der Zeitpunkt dieser "Hauptereignisse" ist z.T. regional unterschiedlich. Bei L2 (Abb. 16) und L3 (Abb. 14) wird das bezüglich der Alkenone bedeutende Sedimentationsereignis in den Frühlingsmonaten April/Mai registriert. Hingegen ist bei L1 der erste steile Anstieg des Alkenonflusses schon im Februar zu beobachten (Abb. 19). Aus der bloßen Betrachtung der Alkenonflüsse ist jedoch keine Angabe über den tatsächlichen Zeitpunkt einer Algenblüte in den jeweiligen Seegebieten möglich, da noch keine Aussage über das Alter der sedimentierenden Partikel gemacht werden kann. Hinweise auf die zeitliche Dauer vom Beginn der Algenblüte über die Bildung sinkfähiger Partikel bis zu ihrer Ankunft in der Tiefsee ermöglicht die Bestimmung der $U^{K'}$ -Indizes in den Sinkstoffen. Dieses wird ausführlich in Kap. 5.1.3.1. beschrieben.

Das Interesse an Alkenonen konzentrierte sich bisher vorrangig auf geologisch-paläontologische Fragestellungen wie die Bestimmung der Paläo-Oberflächenwassertemperaturen (SST) aus Tiefsee-Sedimentkernen (Kap. 2.2.1.1.). Bezüglich des aktuell stattfindenden partikulären Alkenonexports aus der euphotischen Zone liegen daher kaum Vergleichsdaten vor. Die einzige bekannte, umfassende Arbeit beschreibt die Situation im Nordostpazifik (Prah et al., 1993). Die Alkenonflüsse haben dort etwa die gleiche Größenordnung.

5.1.2. Alkenongehalte

Die Alkenongehalte in den während des Beprobungszeitraums insgesamt gewonnenen Sinkstoffen sind für die Verankerungsstationen L1, L2 und L3 in Tab. 28 zusammengestellt. Der Wert ist bei L1 mit 29 ng/mg Trockengewicht in 2000 m Tiefe am höchsten. Für die gleiche Probenahmetiefe beträgt der Alkenongehalt bei 47°N nur 6 ng/mg und bei 53°N 9 ng/mg Trockengewicht. Offenbar unterscheiden sich die das Blüteaufkommen bestimmenden Faktoren wie Nährstoff- und Lichtangebot bei L1 stark von denen der Stationen L2 und L3.

Tab. 28: Alkenongehalte der insgesamt gewonnenen Sinkstoffe und maximale (in Klammern) Alkenongehalte auf den Stationen L1-L3

Tiefenhorizont	Alkenon-Gehalte [ug/g]		
	L1	L2	L3
1000 m	----	----	12 (236)
2000/2200 m	29 (75)	6 (24)	9 (106)
3500/4000 m	20 (70)	5 (33)	----

Der mit Abstand höchste Alkenongehalt in einer Sinkstoffprobe wird mit 236 ng/mg Trockengewicht bei L3 in 1000 m Tiefe registriert. Hier ist offensichtlich der Anteil von *Emiliania huxleyi* in den Sinkstoffen um das Zehnfache höher als in der diesbezüglich gehaltvollsten Probe bei L2 in 2000 m Tiefe. Ausführlicher wird dieser Sachverhalt im anschließenden Kap.

5.1.2.1. diskutiert.

In Tab. 29 ist für jede Station der Alkenongehalt in den dort insgesamt gewonnenen Sinkstoffen (aus der bodennahesten Falle) - AG_{Sink} - sowie im Oberflächensediment (0-1 cm) - AG_{Sed} - enthalten. Der Alkenongehalt im Sediment ist sehr viel geringer und beträgt nur noch 1-3 % des Gehaltes in Sinkstoffen, die ca. 7 Tage vor Erreichen des Sediments gewonnen worden sind. Dieses Verhältnis ist verglichen mit Werten für den Pazifik, wo eine Schwankungsbreite von 0,25 % bis 22 % (Prahl et al., 1993) beobachtet wird, sehr konstant. Der große Unterschied der Sinkstoff- und Sedimentwerte im Nordostatlantik läßt auf eine entsprechend umfangreiche Remineralisierung der Alkenone durch benthische Lebewesen schließen. Während der partikulären Sedimentation durch die Wassersäule hingegen sind die Alkenone nur geringfügig abgebaut worden.

Tab. 29: Vergleich der Alkenongehalte von Sinkstoffen und Oberflächensediment auf den Stationen L1-L3

Breitengrad (Station)	Alkenongehalt in Sinkstoffen (AG_{Sink}) [ng/mg]	Alkenongehalt im Sediment (AG_{Sed}) [ng/mg]	AG_{Sed}/AG_{Sink} %
33°N (L1)	20	0,18	0,9
47°N (L2)	5	0,16	3,2
53°N (L3)	9	0,09	1,0

5.1.2.1. Anteil der alkenonproduzierenden Coccolithophoriden am Kalziumkarbonatgehalt der Sinkstoffe

Je nach Probenahmetiefe, Meeresgebiet und Jahreszeit beträgt der Anteil von Kalziumkarbonat an der gesamten Sinkstoffmasse in den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Proben zwischen 40 und 90 %. Verantwortlich für die Biosynthese des Kalzits und Aragonits, zwei unterschiedlichen Modifikationen des Kalziumkarbonats, sind die in Tab. 30 enthaltenen kalzifizierenden Planktongruppen.

Tab. 30: Kalzifizierende Planktongruppen im Nordost-Atlantik

Plankton-Gruppe	Zoo-/Phytoplankton	Modifikation ⁽¹⁾
Coccolithophoriden	Phytoplankton	Kalzit (rhomboedrisch)
plankt. Foraminiferen	Zooplankton	Kalzit (rhomboedrisch)
Pteropoden	Zooplankton	Aragonit (rhombisch)

⁽¹⁾Hollemann und Wiberg, 1985

Diese Planktongruppen verwenden die - im Meerwasser im großen Überschuß zur Verfügung stehenden - gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen in Form von Hydrogenkarbonat-Anionen zum Aufbau ihrer Hartschalen und Skelette. In diesem Kapitel wird anhand der gemessenen Alkenongehalte in den Sinkstoffen abgeschätzt, wie groß der Anteil des durch *Emiliania huxleyi* biosynthetisierten Kalzits am gesamten Kalziumkarbonatgehalt der Sinkstoffe ist. Dazu muß zunächst das Massenverhältnis von $C_{37,X}$ -Me-Alkenonen zu Kalzit in der

abgestorbenen Algenzelle nach deren Sedimentation in die Probenahmetiefe beschrieben werden. Der durchschnittliche zelluläre Alkenongehalt (C_{37}) einer lebenden Zelle von *Emiliana huxleyi* beträgt 0,5 - 0,6 pg/Zelle (Mittelwert: 0,57 pg/Zelle), wie diverse Untersuchungen an Zellkulturen und in der marinen Umwelt gezeigt haben (Tab. 31).

Tab. 31: Zellulärer C_{37} -Alkenongehalt von *Emiliana huxleyi*

C37-Gehalt (pg/Zelle)	Untersuchungsgebiet	Literatur
0,6	Pazifik (Kultur)	Prahl et al., 1988
0,6	Nordostatlantik	Conte und Eglinton, 1993
0,5	Nordostatlantik	Conte et al., 1995

Zellulärer Hauptbestandteil von *Emiliana huxleyi* ist das Kalzit. Sein Anteil in lebenden Kulturen beträgt nach Kristiansen et al. (1994) durchschnittlich 230 pg/Zelle. Das Gewichtsverhältnis von Kalzit zu $C_{37:X}$ -Me-Alkenonen der sich in der euphotischen Schicht aufhaltenden Zelle beträgt somit ca. 400:1. Fraglich ist jedoch, ob dieser Wert während der Bildung sinkfähiger Partikel und deren Sedimentation in die Tiefsee beibehalten wird. Darüber können auch die eigenen Ergebnisse keinen Aufschluß geben, da auf jeder Position ein Zuwachs des Kalziumkarbonatflusses mit zunehmender Tiefe auf zusätzlichen oder gänzlich verschiedenen Materialeintrag in untereinander positionierten Sinkstoffallen hinweist. Des möglichen Fehlers bewußt wird für die folgenden Berechnungen das Gewichtsverhältnis einer lebenden Zelle von 400:1 angewandt. Für den Fall einer - verglichen mit dem Kalzitgehalt - schnelleren Reduzierung des zellulären Alkenongehaltes im Verlaufe der Sedimentation würde der Anteil des auf *Emiliana huxleyi* entfallenden Kalzits am partikulären Kalziumkarbonatfluß unterbestimmt werden. Auf die mögliche Fehlerbreite wird im Verlaufe dieses Kapitels noch eingegangen. Sie wird auf die Kernaussage keinen Einfluß haben.

Mit dem hier verwendeten zellulären Gewichtsverhältnis V von 400 (Kalzit / $C_{37:X}$ -Me) läßt sich aus dem partikulären Alkenongehalt A [$\mu\text{g/g}$] der Sinkstoffe der auf *Emiliana huxleyi* entfallende Kalzitgehalt $K_{E. hux.}$ [%] für jede Probe nach Gleichung (6) berechnen:

$$K_{E. hux.} = A \cdot V \quad (6)$$

Der Anteil J des von *Emiliana huxleyi* biosynthetisierten Kalzits am Gesamtkarbonatgehalt K_{Ges} einer Sinkstoffprobe ergibt sich nach (7):

$$J = K_{\text{E.hux}} \cdot 100 / K_{\text{Ges}} \quad (7)$$

Abb. 48 ermöglicht einen regionalen Vergleich der errechneten Werte J für die während des gesamten Beprobungszeitraumes gewonnenen Sinkstoffe (grauer Bereich). Die gesamte Säulenhöhe zeigt den Wert derjenigen Probe mit dem höchsten Alkenongehalt einer jeweiligen Station an. Der saisonale Verlauf des durch *Emiliana huxleyi* produzierten Kalzits entspricht qualitativ dem der dazu direkt proportionalen Alkenongehalte (s. Kap. 4.2.). Der während der beobachteten Zeit im Nordostatlantik gefundene Höchstwert für den partikulären Alkenongehalt wird in der vom 4.-18. Mai

1995 gesammelten Probe bei L3 in 1000 m Tiefe gemessen (Abb. 21). Der Anteil des auf sedimentierende Coccolithophoriden der Art *Emiliana huxleyi* entfallenden Kalzits am Kalziumkarbonatgehalt in dieser Probe beträgt fast 12 %. Die regionalen Maxima bei L1 und L2 fallen mit 4 % bzw. 1,5 % erheblich niedriger aus. Über den gesamten Beobachtungszeitraum betrachtet, ist der durch *Emiliana huxleyi* bedingte

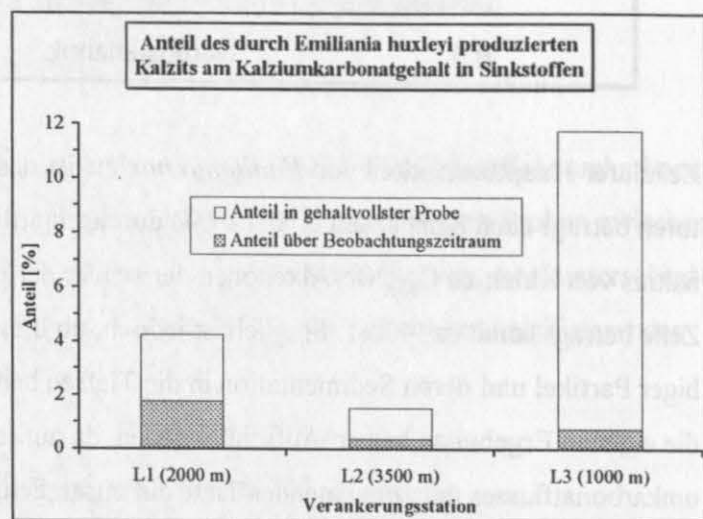


Abb. 48: Regionaler Vergleich des in Sinkstoffen auf *Emiliana huxleyi* entfallenden Kalzitgehaltes: Mittelwert (grau) und Maximalwert aus den während des jeweiligen Verankerungszeitraumes insgesamt gewonnenen Proben

Kalziumkarbonatanteil mit Werten um 1 % auf allen Stationen relativ gering. Diese Aussage ist unabhängig von den in diesem Kapitel gemachten Annahmen bezüglich der Zellzusammensetzung und ihrer relativen Beibehaltung während der Sedimentation! Entscheidend ist hier der Unterschied zwischen dem Maximalwert bei L3 und dem dagegen verhältnismäßig kleinen "Durchschnittswert". Im Höchstfall könnte der auf *Emiliana huxleyi* entfallende Kalzitanteil am Kalziumkarbonatgehalt in der vom 4.-18. Mai 1995 bei L3 in 1000 m Tiefe gewonnenen Sinkstoffprobe 100 % betragen, also höchstens das Achtfache des unter den gemachten Annahmen berechneten Wertes von 12 %. Der entsprechende Anteil über den gesamten Verankerungszeitraum bei L3 würde um den gleichen Faktor auf ca. 5 % steigen. Für den Kalziumkarbonattransport von der Meeresoberfläche in die Tiefsee insgesamt sind die Coccolithophoriden eher unbedeutend; nur in sedimentierenden Blüten steigt ihr Beitrag nennenswert an. Dieses ist

auch trotz des sehr hohen zellulären Kalzitgehaltes nicht verwunderlich, da *Emiliania huxleyi* insbesondere im Vergleich zu Foraminiferen über ein nur sehr geringes Eigengewicht verfügt. Das auf Foraminiferen entfallende Kalzit macht 50-100 % des Gesamtkalziumkarbonates in den bearbeiteten Proben aus (R. Schiebel, pers. Mitt.).

5.1.3. $U^{k'}_{37}$ -Index

Die aus den Sinkstoffen im Nordostatlantik berechneten Absolutwerte für die $U^{k'}_{37}$ -Indizes liegen je nach Verankerungsposition und damit der sie beschreibenden klimatischen Verhältnisse in unterschiedlichen Bereichen. Dieses

wird aufgrund der direkten Abhängigkeit des $U^{k'}_{37}$ -Indizes von der Wassertemperatur in der euphotischen Schicht auch erwartet. In Abb. 49 sind die saisonalen Schwankungsbreiten der $U^{k'}_{37}$ -Indizes für jede der drei Langzeitstationen aufgetragen. Die Wertebereiche der Stationen L2 und L3 überlappen sich, was nach den sich ähnelnden Jahres-Alkenonflüssen (Kap.

5.1.1.) und Alkenongehalten in den Sinkstoffen (Kap. 5.1.2.) ein weiteres Indiz für die relativ nahe Verwandtschaft beider Re-

gionen ist. In den bei Station L1 gesammelten Sinkstoffen haben die $U^{k'}_{37}$ -Indizes hingegen deutlich höhere Werte.

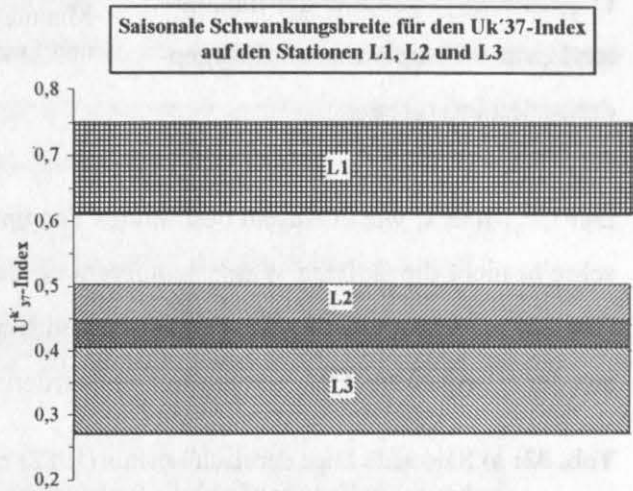


Abb. 49: Wertebereiche der auf den Stationen L1, L2 und L3 aus den Sinkstoffen erhaltenen $U^{k'}_{37}$ -Indizes

5.1.3.1. Blüteereignisse und Dauer bis zu deren Sedimentation

In Kap. 4.3. ist für jede Station und Probenahmetiefe die saisonale Veränderung der $U^{k'}_{37}$ -Indizes mit dem nach einem klimatologischen Datensatz (Levitus, 1982) erwarteten Verlauf der Wassertemperatur in der euphotischen Zone verglichen worden. Ohne Ausnahme (!) wird eine zeitliche Differenz ("Offset") bezüglich der saisonalen Lagen der jährlichen

Minimalwerte beider Größen beobachtet. Zur Demonstration sind in Abb. 50 die U^k_{37} -Indizes aus den in 1000 m Tiefe bei 53°N gefangenen Sinkstoffen und der sich nach Levitus (1982) ergebende saisonale Temperaturverlauf in der euphotischen Zone (50 m) enthalten. Das im folgenden als "Offset" bezeichnete zeitlich verzögerte Auftreten der minimalen U^k_{37} -Indizes gegenüber der minimalen Levitus-Temperatur wird folgendermaßen interpretiert:

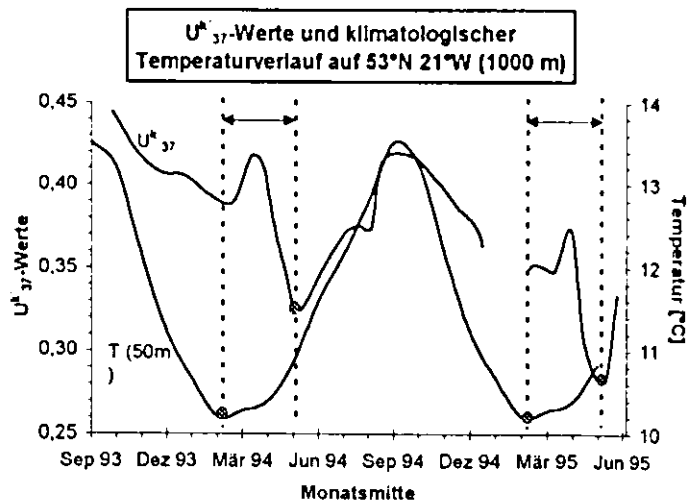


Abb. 50: Zeitliche Verschiebung (Abstandspfeile) der Minima in den saisonalen Verläufen der U^k_{37} -Indizes und Levitus-Temperaturen bei L3

Der U^k_{37} -Index, wie er für ein bestimmtes Fangintervall in den Sinkstoffen bestimmt wird, beschreibt nicht die aktuelle Wassertemperatur in der Wachstumstiefe der Coccolithophoriden. Der "Offset" beträgt auf allen Positionen und Beprobungstiefen ca. 2-3 Monate. Dieses kann aus der Übersicht in Tab. 32 entnommen werden. Dieser "Offset" wird in insgesamt sechs

Tab. 32: a) Saisonale Lage der nach Levitus (1982) erwarteten jährlichen Tiefsttemperatur in der euphotischen Zone sowie b) die Probenahmeintervalle mit dem für das jeweilige Verankerungsjahr kleinsten U^k_{37} - Index auf den Stationen L1-L3

Position (Station)	a) Monat der niedrigsten Wassertemperatur nach <i>Levitus</i>	b) Probenintervall mit dem saisonal niedrigstem U^k_{37} -Index
33°N, 21°W (L1)	Februar	Mai (03.05.-16.05.94)
47°N, 20°W (L2)	Februar	Mai (12.05.-26.05.93)
		April/Mai (17.04.-15.05.94) April/Mai (20.04.-18.05.95)
53°N, 21°W (L3)	Februar/März	Mai (15.05.-29.05.94)
		Mai (04.05.-18.05.95)

Jahrgängen auf verschiedenen Positionen beobachtet wird. Ein Zufall - z.B. aufgrund eines im Beprobungszeitraum von den klimatologisch Erwartungen abweichenden qualitativen Temperaturverlaufes in der euphotischen Zone mit Verschiebung der Minima hin zu früheren

Zeitpunkten - ist daher eher unwahrscheinlich. Da die saisonale Lage der U^k_{37} -Minima in unterschiedlichen Beprobungstiefen immer bestätigt wird, kann auch eine diesbezügliche Fehlbestimmung in der Größenordnung des "Offsets" ausgeschlossen werden. Das beobachtete Phänomen hat offensichtlich eine systematische Ursache. Es wird vermutet, daß während des 2-3monatigen "Offsets" das Blütenwachstum der alkenonproduzierenden Coccolithophoriden sowie nach deren Absterben die Bildung sinkfähiger Partikel und deren Sedimentation bis in die Tiefsee stattfindet. Letzterer Schritt dauert nach den Berechnungen in Kap. 5.3. je nach Beprobungstiefe (1000-4000 m) zwischen einer und vier Wochen. Der U^k_{37} -Index im Sinkstoffmaterial beschreibt die durchschnittliche Wassertemperatur während des Blütenwachstums der in Frage kommenden Algenart - im Nordostatlantik vornehmlich *Emiliania huxleyi*. Die Beobachtung hoher Alkenonflüsse in Sinkstoffen entstammt also einer sich 2-3 Monate vorher entwickelnden Blüte dieser Algenart. Für die im Nordostatlantik betriebenen drei Langzeitstationen sind in Tab. 33 die sich aus diesen Überlegungen ungefähr ergebenden Monate zusammengestellt, in denen Blüten von *Emiliania huxleyi* stattfinden.

Tab. 33: Blütebeginn alkenonproduzierender Coccolithophoriden auf den Stationen L1-L3

Position (Station)	Blütebeginn alkenonprod. Coccolithophoriden
33°N, 21°W (L1)	Dezember/Januar
47°N, 20°W (L2)	März
53°N, 21°W (L3)	März

Im saisonalen Verlauf der U^k_{37} -Indizes wird der Lage der Minima gegenüber derjenigen der Maxima deswegen der interpretative Vorrang gewährt, weil während dieser Zeit auf allen drei Verankerungspositionen im Nordostatlantik die großen Sedimentationsereignisse bezüglich der Alkenone stattfinden. Die getroffenen Aussagen stützen sich auf Blütesituationen und somit relativ frischem - binnen kurzen Zeitraums gebildeten und sedimentierten - Material. Eine Verfälschung der U^k_{37} -Indizes durch Beimischung "älterer" Sinkstoffe ist so am geringsten.

Diese Sedimentation "älterer", im Sommer bzw. Herbst gebildeter Sinkstoffe, könnte eine Erklärung für unerwartet hohe U^k_{37} -Indizes in den während der Wintermonate bei L2 und L3 gewonnenen Proben sein. Auf beiden Positionen stagniert der nach den klimatologischen Temperatureaufzeichnungen erwartete winterliche Abfall der U^k_{37} -Indizes bei relativ hohen Werten. Eine um so steilere Abnahme tritt allerdings kurz vor Erreichen der Minimalwerte durch die

Sedimentation der offensichtlich die Wassersäule reinigenden, "neuen" Coccolithophoriden-Blüten ein.

Die nach Levitus (1982) für die Wassertemperaturen in der euphotischen Schicht unerwartet hohen U^k_{37} -Indizes werden punktuell auch in den bei L1 gesammelten Sinkstoffen festgestellt. Interessanterweise finden hier deutliche Erhöhungen immer statt, kurz bevor hohe Alkenonflüsse auf die Sedimentation entsprechender Coccolithophoridenmengen hinweisen. Dieses gipfelt in dem für die wärmste Jahreszeit typischen U^k_{37} -Index von 0,74 in den im März gewonnenen Sinkstoffen (Abb. 40). Während der hohen Alkenonflüsse geht der U^k_{37} -Index wieder auf einen erwarteten Wert zurück. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß Meßfehler in diesem Zusammenhang äußerst unwahrscheinlich sind, da der saisonale Verlauf in beiden Beprobungstiefen (2000 und 4000 m) praktisch identisch ist und die Werte auf diese Weise bestätigt werden. Ein Lösungsansatz wie bei L2 und L3 scheint für L1 nicht möglich. Spätestens nach dem ersten großen Sedimentationsereignis im Februar sollte bei L1 die Wassersäule von "alten" Partikeln weitgehend befreit sein. Es dürfte anschließend kein Anstieg des U^k_{37} -Indizes in der registrierten Größenordnung mehr stattfinden. Möglicherweise wird bei L1 das Wechselspiel zweier konkurrierender Wassermassen - Subtropenwirbel und Azorenstrom - mit unterschiedlichem Partikelexport beobachtet. Da wegen Geräteausfalls für diesen Zeitraum keine befriedigenden Strömungsmesserdaten vorliegen, ist eine Überprüfung dieser These nicht möglich.

5.1.3.2. Bestimmung des aktuell "sedimentierenden U^k_{37} -Indizes"

Das Sättigungsverhältnis bezüglich der in den Sinkstoffen enthaltenden $C_{37,x}Me$ -Alkenone bestimmt die als U^k_{37} -Index im frisch gebildeten Oberflächensediment enthaltene Temperaturinformation. Dieser Wert hängt wesentlich von Zeitpunkt und Ausmaß der großen Sedimentationsereignisse bezüglich der Alkenone ab. Die aktuell bei L1, L2 und L3 mit dem Jahresalkenonfluß "sedimentierenden U^k_{37} -Indizes" sind in Tab. 34 aufgeführt. Insbesondere für die nördlichste Verankerungsposition bei 53°N läßt sich eine sehr gute Übereinstimmung des Wertes mit dem ebenfalls in Tab. 34 enthaltenen U^k_{37} -Index im Oberflächensediment (0-1 cm) feststellen.

Tab. 34: U'_{37} - Indizes in den während des jeweiligen Beprobungszeitraums insgesamt sedimentierenden Sinkstoffen auf den Stationen L1-L3

Position (Station)	Probenahmezeitraum (Unterbrechung)	Aktuell sedimentierender U'_{37} -Index	U'_{37} -Index im Oberflächensediment
33°N 21°W (L1)	20.09.93 - 02.09.94	0,65 (2000 m)	0,69
	(keine Unterbrechung)	0,65 (4000 m)	
47°N 20°W (L2)	27.09.93 - 12.07.95	0,44 (2000 m)	0,40
	(12.06. - 30.06.94)		
53°N 21°W (L3)	27.09.93 - 15.06.95	0,34 (1000 m)	0,33
	(29.05.94 - 16.06.94)	0,32 (2200 m)	

Offensichtlich handelt es sich auf dieser Position mit den von September 1993 bis Juni 1995 registrierten Sedimentationsereignissen um einen für diese Region repräsentativen Beobachtungszeitraum. Bei Betrachtung nur eines der bezüglich ihrer Alkenonflüsse sehr unterschiedlichen Verankerungsjahre wäre die Übereinstimmung deutlich schlechter. Bei 33°N wird im Oberflächensediment für den U'_{37} -Index mit 0,69 ein um 0,04 höherer Wert als in den insgesamt gewonnenen Sinkstoffen gefunden. Er liegt damit jedoch immer noch klar innerhalb der beobachteten saisonalen Schwankungsbreite von 0,61-0,75 (Abb. 49). Es muß hier berücksichtigt werden, daß sich der Wert für den "sedimentierenden U'_{37} -Index" auf nur einen einjährigen Beobachtungszeitraum stützt, bei dem es sich aufgrund des schon in Kap. 3.1.1. angesprochenen möglichen Einflusses der Azorenfront auf dieser Position um ein Ausnahmejahr gehandelt haben könnte. Im Normalfall oligotropher Bedingungen würde ein weitaus geringeres Blüteaufkommen zu einem deutlich niedrigeren Alkenonfluß zwischen Februar und Mai 1994 führen. Dadurch verlöre der zu diesem Zeitpunkt in den Sinkstoffen enthaltende niedrige U'_{37} -Index an Gewicht. Die Konsequenz wäre ein höherer U'_{37} -Index in einer deutlich kleineren insgesamt gewonnenen Sinkstoffmenge. Die Abweichung der U'_{37} -Indizes bei L2 liegt mit 0,04 in der gleichen Größenordnung wie bei L1.

5.1.3.3. Temperatur-Kalibrierungen

Im vergangenen Jahrzehnt ist durch verschiedene Methoden versucht worden, die lineare Beziehung ($U'_{37}=a+bT$) zwischen dem in einer Probe analytisch bestimmbaren U'_{37} -Index und

der Umgebungstemperatur T während der Biosynthese der Alkenone zu beschreiben. Tab. 35 enthält die nach einigen dieser Gleichungen berechneten Temperaturen aus den maximalen (+) und minimalen (-) U^k_{37} -Indizes, wie sie bei L1, L2 und L3 in den Sinkstoffen bestimmt worden sind.

Tab. 35: Nach diversen Kalibrierungen ($U^k_{37}=a+bT$) aus den minimalen (-) und maximalen (+) U^k_{37} - Indizes berechenbare Höchst(+)- und Tiefst(-)-Temperaturen [°C] in der euphotischen Zone auf den Stationen L1-L3

Literatur	a b		L1		L2		L3	
			+	-	+	-	+	-
Levitus (1982) 20m			23,6	18	17,9	12,3	14,9	10,3
Prahl et al. (1988) ¹	0,039	0,034	21	16,7	13,5	10,6	11,9	6,8
Brassell (1993) ¹	-0,255	0,044	22,9	19,6	17,1	14,9	15,9	11,9
Conte et al. (1993) ²	-0,469	0,056	22,3	19,7	17,7	16	16,8	13,7
Brassell (1993) ²	-0,083	0,037	22,6	18,7	15,7	13	14,3	9,5
Sikes et al. ³	0,082	0,031	20,3	16,9	13,4	10,2	11,7	6,1

¹ Kalibrierung über Kulturversuche mit *Emiliania huxleyi* bei definierten Hälterungstemperaturen
² Kalibrierung aus SPM und Temperaturmessungen in der euphotischen Zone
³ Kalibrierung aus Sedimentproben in Verbindung mit Levitus-Temperaturen aus der euphotischen Zone

Durch einen Vergleich der minmalen U^k_{37} -Indizes mit den minimalen Wassertemperaturen in 20 m Tiefe (Levitus, 1982) soll die für den Nordostatlantik günstigste Kalibrierung gefunden werden. Die Betrachtung der Minima eignet sich deshalb gut, weil nach Levitus (1982) die jährliche Tiefsttemperatur nur sehr geringfügig von der Tiefe in den obersten 50 m abhängt. Eine Fehleinschätzung bezüglich der für *Emiliania huxleyi* unbekannten Tiefe (Annahme: 20 m) wirkt sich praktisch nicht auf die Levitus-Tiefsttemperatur aus. Die Differenz der Tiefsttemperaturen beträgt zwischen 0 m und 50 m nur 0,2 °C. Die Levitus-Höchsttemperaturen hingegen sind in der euphotischen Zone sehr viel stärker abhängig von der Tiefe. Bei L1 beträgt die Differenz zwischen 0 m und 50 m immerhin schon 2,5 °C, also mehr als das Zehnfache der Tiefsttemperatur-Differenz. Hier wäre eine genaue Kenntnis der Wachstumstiefe von *Emiliania huxleyi* notwendig.

Die aus den angewandten Kalibrierungen berechneten Temperaturen unterscheiden sich insbesondere bei L3 erheblich um bis zu 7,6 °C für den minimalen U'_{37} -Index. Die günstigste Gleichung beim Vergleich der minimalen Levitus-Temperaturen und U'_{37} -Indizes ist von Brassell (1993) aufgestellt worden. Die Abweichung beträgt hier je nach Station zwischen 0,7°C und 0,8 °C. Es ist nicht auszuschließen, daß für die einzelnen Verankerungsregionen bessere Kalibrierungen existieren. Die Gleichung nach Brassell (1993) zeigt die beste Übereinstimmung für das gesamte Untersuchungsgebiet. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß sich diese Beurteilung auf die Gültigkeit der Levitus-Tiefsttemperaturen (1982) für die Beprobungszeiträume auf den Verankerungspositionen gründet. Die nach Brassell (1993) aus dem maximalen U'_{37} -Index berechnete Temperatur ist um bis zu 2,2 °C (L2) höher als die nach Levitus in 20 m Tiefe erwartete Maximaltemperatur. Möglicherweise weist dieses auf ein durchschnittlich noch dichter an der Oberfläche stattfindendes Wachstum von *Emiliania huxleyi* hin.

5.2. Abhängigkeit des Massenflusses von der Beprobungstiefe

Bei ihrer vertikalen Sedimentation durch die Wassersäule werden die Sinkstoffe durch Remineralisierung organischer Bestandteile sowie Auflösung z.B. des Kalziumkarbonats verändert. Wenn auch nicht für jedes einzelne Sammelintervall, so würde zumindest für die Veranke-

rungsdauer insgesamt eine Abnahme des Massenflusses mit zunehmender Tiefe erwartet werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch auf jeder der untersuchten Stationen einen um 1 % (L2) bzw. 18 % (L1 und L3) erhöhten Massenfluß für den jeweiligen Beobachtungszeitraum insgesamt (Abb. 51). Dieses Phänomen ist auch von Honjo und Manganini (1992) auf den mit L1 und L2 praktisch identischen Positionen 48°N/21°W und 34°N/21°W beobachtet worden (vgl. Tab. 25). Die Autoren haben in 2000 m Tiefe einen um 15-30 % höheren Massenfluß registriert als in 1000 m Tiefe. Als Erklärungsversuch für die

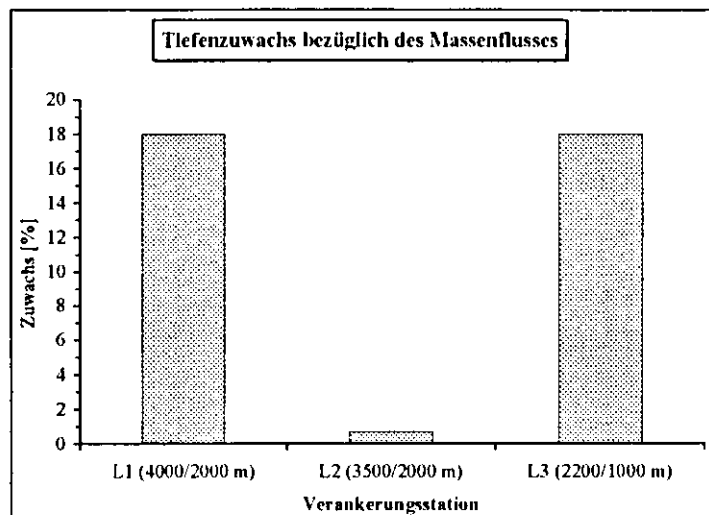


Abb. 51: Differenz ($\text{Massenfluß}_{\text{tief}} - \text{Massenfluß}_{\text{hoch}}$) der Massenflüsse zwischen der bodennäheren und der darüber positionierten Sinkstoffalle bei L1-L3

34°N/21°W beobachtet worden (vgl. Tab. 25). Die Autoren haben in 2000 m Tiefe einen um 15-30 % höheren Massenfluß registriert als in 1000 m Tiefe. Als Erklärungsversuch für die

eigenen Ergebnisse werden im folgenden zwei Ansätze diskutiert.

a) Die in unterschiedlichen Tiefen auf einer Station verankerten Sinkstofffallen haben verschiedene Oberflächen-Einzugsgebiete, d.h. die in der jeweiligen Tiefe gefangenen Partikel sind in unterschiedlichen Regionen gebildet worden und von dort sedimentiert. Verantwortlich dafür sind die von Siegel (1990) in ihrer diesbezüglichen Effektivität beschriebenen Wasserströmungen.

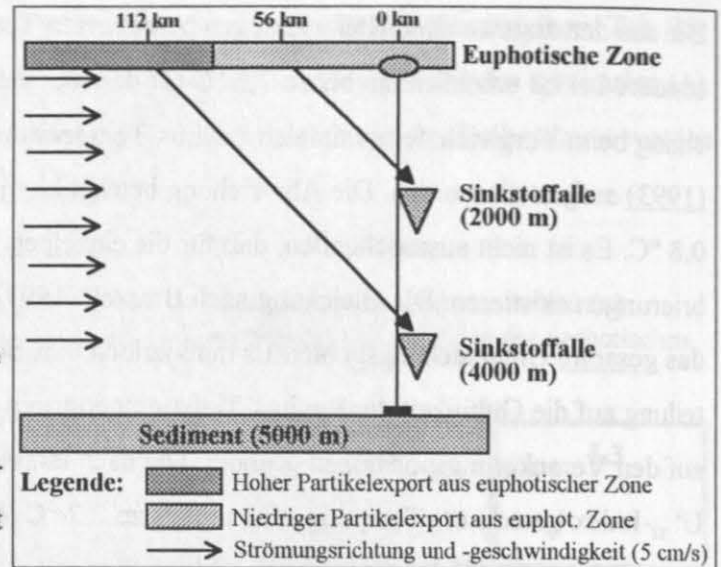
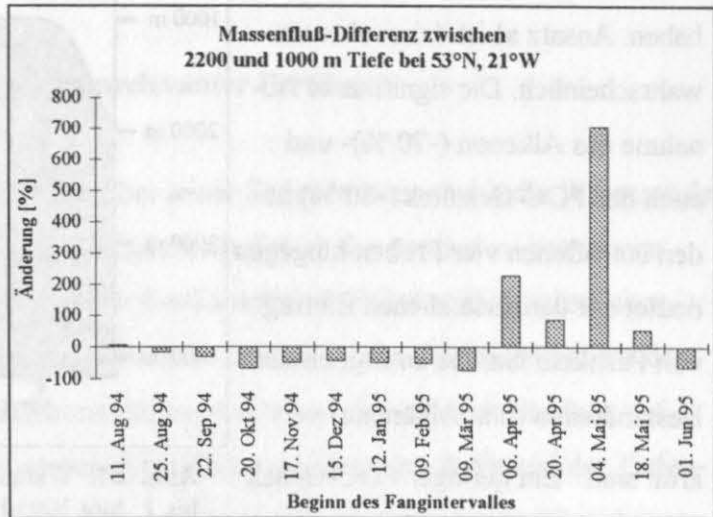


Abb. 52: Veränderung des Oberflächeneinzugsgebietes der bei L1 verankerten Sinkstofffallen in 2000 und 4000 m Tiefe durch Verdriftung der Partikel bei Annahme einer für die gesamte Wassersäule richtungskonstanten Strömungsgeschwindigkeit von 5 cm/s

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 52 anhand der bei L1 betriebenen Verankerung mit Sinkstofffallen in 2000 m und 4000 m Tiefe vereinfacht dargestellt. Für die gesamte Wassersäule (0-4000 m) wird eine richtungskonstante horizontale Strömungsgeschwindigkeit von 5 cm/s angenommen. Bei einer - in Kap. 5.3. berechneten - Partikelsinkgeschwindigkeit von 154 md^{-1} (Kap. 5.3.) beträgt der Abstand der Einzugsgebiete für die vertikal 2000 m voneinander entfernt positionierten Sinkstofffallen mehr als 50 km. Um dem beobachteten höheren Massenfluß in größerer Tiefe zu erklären, muß aus dem Einzugsgebiet der in 4000 m Tiefe verankerten Sinkstofffalle die vergleichsweise intensivere Sedimentation stattgefunden haben (vgl. Intensität der Schraffur in Abb. 52).

b) Aus dem Sediment resuspendiertes Material gelangt vornehmlich in die Sinkstofffalle, welche in größerer Nähe zum Sediment verankert ist. In sehr viel höher positionierten Sinkstofffallen hat der Eintrag aufgewirbelten Sedimentes eine wesentlich geringere Bedeutung. Auch diese Art der Partikeldynamik kann zu größeren Massenflüssen in den tiefer verankerten Sinkstofffallen führen. Verantwortlich für diese Resuspensionsereignisse sind Wasserströmungen in Sedimentnähe. Diese konnten sogar bei einem Tauchbooteinsatz am Meeresboden anhand eines in der Strömung stehenden Fallschirmes in über 4000 m Tiefe visuell beobachtet werden (Körtzinger, pers. Mitt.). Solche bodennahen Tiefseestürme mit maximalen Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 25 cm/s treten mehrmals im Jahr auf (NOAMP-Report).

Ob und in welchem Umfang dieser "resuspensive Eintrag" für die Massenflußzunahme in den dem Sediment am nächsten verankerten Sinkstoffallen tatsächlich ursächlich ist, kann nur schwer beantwortet werden. Verantwortlich dafür ist die zumeist unübersichtliche Vermischung des auf diesem Wege eingetragenen Materials mit den "regulär" sedimentierten Partikeln. Ein hoher Anteil resuspendierter Partikel in den gewonnenen Proben läßt sich auch aufgrund des geographischen Umfeldes bei L3 vermuten. Dieses soll im folgenden näher untersucht werden.



Positive Änderung = Höherer Massenfluß in tieferer Falle

Die für die jeweiligen Verankerungszeiträume insgesamt beobachteten Zuwächse bedeuten nicht, daß dieses auch für jedes einzelne Probenahmeintervall zutrifft. Eine nähere Betrachtung der Situation bei L3 vom 18. August 1993 bis zum 15. Juni 1994 zeigt, daß ein phasenweiser Vorzeichenwechsel bezüglich der Differenz zwischen den in 1000 m und 2200 m Tiefe registrierten Massenflüssen stattfindet (Abb. 53). Während 70 % der Beobachtungszeit ist - vermutlich aufgrund Remineralisierung oder Rücklösung - erwartungsgemäß ein höherer Massenfluß in 1000 m Tiefe zu beobachten. In den verbleibenden drei Monaten hingegen wird ein um bis das Siebenfache höherer Massenfluß in 2200 m Tiefe registriert.

Für die Interpretation der "unerwarteten" Ergebnisse während der vier zusammenhängenden (!) Sammelintervalle vom 6. April bis zum 1. Juni 1995 sind zwei Punkte wichtig, die einen zusätzlichen Partikeleintrag durch resuspendiertes Sediment bei L3 wahrscheinlich machen. Erstens hat die in 2200 m Tiefe positionierte Sinkstoffalle einen Abstand von nur maximal 800 m (bei genau senkrechter Ausrichtung) zum Meeresboden. Zum anderen ist in diesem Zeitraum bei in beiden Tiefen gleichem Alkenonfluß (Abb. 14) der Alkenongehalt in den Partikeln aus 2200 m Tiefe viel niedriger (Abb. 21). Der parallele saisonale Verlauf der Alkenonflüsse in beiden Tiefen im betreffenden Zeitraum 6.4.-1.6.95 bei Berücksichtigung einer leichten

zeitlichen Verschiebung läßt darauf schließen, daß beide Sinkstoffallen das gleiche Oberflächeneinzugsgebiet haben. Ansatz a) ist daher eher unwahrscheinlich. Die signifikante Abnahme des Alkenon (-70 %)- und auch des POC-Gehaltes (-80 %) in den betroffenen vier Proben hingegen deutet auf den zusätzlichen Eintrag von Partikeln hin, die an organischen Bestandteilen (u.a. Alkenone) verarmt sind. Ein geringer POC-Gehalt ist typisch für Sediment, welches mi-

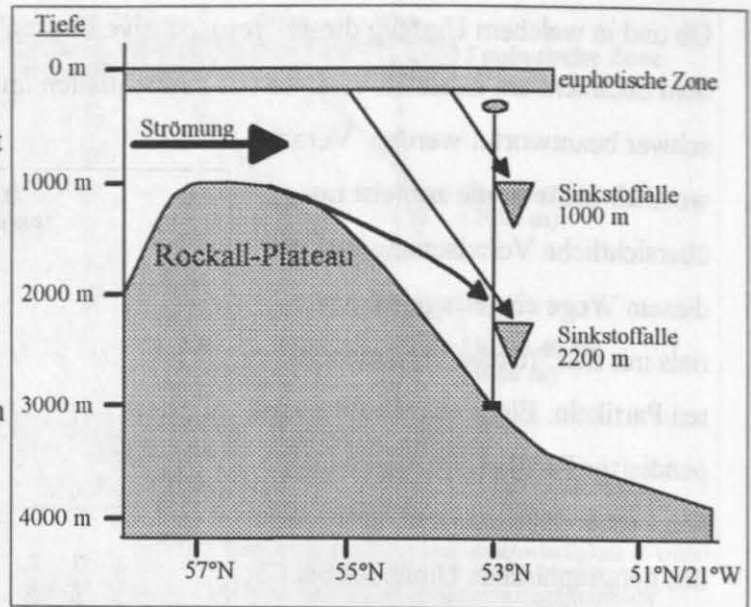


Abb. 54: Wahrscheinliche Fangsituation vom 6. April bis 1. Juni 1995 bei L3

krobiell weitgehend umgesetztes ist (vgl. Kap. 5.1.). Für diese zusätzliche Partikelquelle neben der euphotischen Zone spricht bei L3 auch der schon erwähnte kurze Abstand zwischen dem Sediment und der in 2200 m verankerten Sinkstoffalle. Begünstigt wird der Eintrag von Sediment durch die Lage der Verankerungsposition am Südhang des Rockall-Plateaus. Abb. 54 verdeutlicht die Situation. Beide Sinkstoffallen beproben die aus der euphotischen Zone sedimentierenden Sinkstoffe. Im Zeitraum April/Mai werden die auf diesem Wege in die 2200 m-Sinkstoffalle gelangten Sinkstoffe ergänzt durch resuspendierte Partikel vom Hang des Rockall-Plateaus. Das Hanggefälle beträgt zwar nur ca. 0,5 %, entscheidend jedoch ist die Anwesenheit von Sediment "oberhalb" von 2200 m Tiefe. Der Hang liegt horizontal nur ca. 100 km von der in 2200 m Tiefe verankerten Sinkstoffalle entfernt. Diese Strecke kann durch lateral-advektiven Partikeltransport überbrückt werden.

Der für einen nur relativ kurzen Zeitraum für die speziellen örtlichen Gegebenheiten (Hanglage) bei L3 ausgearbeitete Lösungsvorschlag beschreibt mit großer Wahrscheinlichkeit nicht die Situation bei L1. Obwohl hier ebenfalls über die gesamte Verankerungsdauer integriert ein Massenzuwachs mit steigender Beprobungstiefe (2000 m und 4000 m) im gleichen Umfang wie bei L3 registriert wird, zeigen sowohl die Alkenonflüsse als auch die -gehalte in beiden Probenahmetiefen den gleichen saisonalen Verlauf. Ein resuspensiver Eintrag alkenonarmer Partikel in 4000 m Tiefe würde jedoch dort zu einer starken Änderung der Alkenongehalte wie

bei L3 führen. Es findet also keine erkennbare "Verdünnung" der aus der euphotischen Schicht stammenden Sinkstoffe durch weitgehend anorganisches Sediment statt.

5.3. Sinkgeschwindigkeit alkenonrelevanter Partikel

Die Verfolgung eines spezifischen Biomarkers bei seiner Sedimentation durch die Wassersäule bietet eine hervorragende Möglichkeit, die Sinkgeschwindigkeit der Partikel zu bestimmen. Während des Absinkens einer großen Blüte von *Emiliania huxleyi* sind zeitlich scharf abgegrenzte, deutlich erhöhte Alkenonflüsse zu beobachten. Dieses ist der Vorteil gegenüber den unspezifischen Massen- oder Kalziumkarbonatflüssen, bei denen die saisonale Struktur aufgrund sich überlappender Sedimentationsereignisse stärker geglättet ist. Aufgrund der Tiefendifferenz von 2000 m und einer guten zeitlichen Auflösung von 13 Tagen ist die Verankerung bei 33°N am besten zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeit geeignet. Im Fangintervall vom 1.-14. April 1994 wird in beiden Tiefen ein sprunghaft erhöhter Alkenonfluß registriert, der sofort im nächsten Intervall wieder auf den vorherigen Wert zurückgeht (Abb. 19c). Auch der in 2000 m und 4000 m Tiefe parallele saisonale Verlauf des partikulären Alkenongehaltes (Abb. 31) sowie des U^{K}_{37} -Indizes (Abb. 40) lassen darauf schließen, daß in beiden Tiefen die gleiche sedimentierende "Partikelwolke" beprobt worden ist. Die Sinkgeschwindigkeit dieser Partikel muß aufgrund der zeitgleichen Erfassung in beiden Sinkstoffallen zumindest 154 md^{-1} betragen haben. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen von Knappertsbusch und Brummer (1995). Die Autoren geben aufgrund von Sinkstoffallendaten in 700 m und 1000 m Tiefe mit höherer zeitlicher Auflösung (4 Tage) im Nordostatlantik für sedimentierende Coccolithophoriden eine Sinkgeschwindigkeit von $138\text{-}163 \text{ md}^{-1}$ an. Solche hohen Werte können nur durch Aggregation der im Durchmesser nur etwa 10 nm großen Coccolithophoriden (*Emiliania huxleyi*) erklärt werden. Die Sinkgeschwindigkeit einzelner Coccolithen wird mit etwa 1 md^{-1} angegeben (Holligan et al., 1993).

5.4. Bewertung der Datenqualität

Der kontinuierliche Einsatz von Sinkstoffallen in Langzeitverankerungen ermöglicht als einzige Methode die Beobachtung von Sedimentationsvorgängen bezüglich chemischer Parameter.

Die auf diese Weise bestimmten absoluten Stoffflüsse müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden. Das Fangverhalten einer Sinkstofffalle ist insbesondere von der in ihrer Umgebung herrschenden Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Eine Unterbestimmung des vorliegenden Partikelflusses um durchschnittlich 20 % ist nach Scholten (pers. Mitt.) nicht auszuschließen. Dieser potentielle Fehler - bestimmt durch Quantifizierung von Radioisotopen in den Sinkstoffen - wirkt sich jedoch auf die in diesem Kapitel aus den gewonnenen Ergebnissen getroffenen Aussagen nicht aus, da sie sich auf die partikulären Alkenon- und Kalziumkarbonatgehalte stützen. Auch die bestimmten U^k_{37} -Indizes sind von den absoluten Alkenonflüssen unabhängig. Hier ist eher die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Sinkstoffprobe zu einem durch Swimmer- oder Bakterienaktivität zu berücksichtigen, welche für eine unbekannte Zeitspanne bis zur Entfaltung der Giftwirkung u.U. stattfindet. Unbekannt ist der Einfluß auf das Probengewicht durch unvollständiges Entfernen vor allem mikroskopisch kleiner "Swimmer" beim "Picken" der Probe.

6. Zusammenfassung

Alkenone sind im Nordostatlantik praktisch zu jeder Zeit in den Sinkstoffen enthalten. Die maximalen, auf ausgedehnte Blüten von *Emiliania huxleyi* hinweisenden Alkenonflüsse betragen zwischen 4000 (L2 und L3) und 8000 ng/m²d (L1). Der höchste Alkenongehalt ist mit 230 ng/mg Trockengewicht in einer bei 53°N, 21°W während der Sedimentation einer Coccolithophoridenblüte gewonnenen Probe enthalten. Die genaue Bestimmung der saisonal nur relativ wenig schwankenden U^k_{37} -Indizes gelingt durch eine spezielle Probenaufarbeitung unter Einbeziehung einer HPLC-Vortrennung. Hierfür wurde ein vorhandenes Verfahren im Hinblick auf die Alkenonanalytik optimiert.

Die Zeitspanne von der Blüte alkenonproduzierender Coccolithophoriden bis zur Ankunft als Sinkstoff in der Tiefsee beträgt ca. 2-3 Monate. Dieses konnte aus dem qualitativen saisonalen Verlauf der U^k_{37} -Indizes in den Sinkstoffen durch Vergleich mit Levitus-Temperaturdaten (1982) interpretiert werden. Die großen Coccolithophoridenblüten beginnen demnach bei L3 und L2 im März, bei L1 hingegen schon im Dezember. Ihre Sedimentation wird etwa 2-3 Monate später nach Bildung und Sedimentation sinkfähiger Partikel in den Sinkstofffallen durch nur kurz andauernde, aber beträchtliche Erhöhungen im Alkenonfluß registriert. Bei L1

werden im Frühling 1994 mehrere in kurzer zeitlicher Abfolge stattfindenden Sedimentationsereignisse beobachtet. L3 weist eine starke interanuelle Variabilität bezüglich des Blütenausmaßes auf. Bei L2 hingegen findet die Blütensedimentation in jedem der drei Beobachtungsjahre konstant und in ähnlichem Ausmaß im April/Mai statt.

Die Bedeutung von *Emiliania huxleyi*, der im Nordostatlantik dominierenden Coccolithophoridenart, für den Export von Kalziumkarbonat aus der euphotischen Zone ist im Nordostatlantik vergleichsweise gering. Der Anteil des auf sie entfallenden Kalzits an der Kalzifizierung in der Deckschicht insgesamt beträgt im Jahresdurchschnitt weniger als 10 %. Während ausgeprägter Blüten kann dieser Wert jedoch erheblich ansteigen.

Der auf den drei Stationen mit den Sinkstoffen "aktuell sedimentierende $U^{K_{37}}$ -Index" weicht nur geringfügig von dem im Oberflächensediment registrierten Wert ab. Er wird bestimmt durch den frühen Zeitpunkt der Hauptsedimentationsereignisse. Die in dieser Zeit sedimentierenden großen Alkenonmengen enthalten zumeist die minimalen auf der jeweiligen Station beobachteten $U^{K_{37}}$ -Indizes. Im Sediment abgebildet wird daher eine deutlich unter dem Jahresdurchschnitt liegende Wassertemperatur in der euphotischen Zone. Die $U^{K_{37}}$ -Indizes steigen erwartungsgemäß nach Süden hin an. Ihr saisonaler Schwankungsbereich ist auf allen Stationen mit 0,10 - 0,15 sehr gering, was hohe Anforderungen an die Analytik stellt. Zur Bestimmung der Absoluttemperatur eignet sich die von Brassell (1993) aus weltweiten Datensätzen zusammengestellte Gleichung am besten.

Der Alkenongehalt im Sediment beträgt nur noch etwa 1-3 % dessen der Sinkstoffe, obwohl z.B. bei L1 der Meeresboden deutlich unterhalb der für die Kalziumkarbonatrücklösung bedeutsamen Lysoklinen liegt. Der größte Teil der im Sediment ankommenden Alkenone wird dort durch benthische Organismen remineralisiert. Dagegen nimmt der Alkenongehalt in den Sinkstoffen bei der Sedimentation durch die Wassersäule offenbar nur geringfügig ab.

Viele Ergebnisse deuten beim regionalen Vergleich auf einen deutlichen Unterschied bezüglich des Gebietes bei L1 (33°N, 21°W) einerseits und der in vielen Punkten relativ ähnlichen Positionen von L2 (47°N, 20°W) und L3 (53°N, 21°W) hin. Es sind jedoch längere Zeitreihen zur genauen Charakterisierung der unterschiedlichen Regionen im Nordostatlantik nötig. Interanuelle Variabilitäten können bei nur wenige Jahre dauernde Verankerungsserien nur zufällig

erkannt und unzureichend interpretiert werden. Dieses gilt insbesondere für die Station L1 bei 33 °N. Hier sind unerwartet hohe Stoffflüsse - auch Alkenonflüsse - registriert worden, obwohl für dieses Gebiet im allgemeinen oligotrophe Bedingungen beschrieben werden.

7. Literaturverzeichnis

- Aiken, J., Moore, G.F., Holligan, P.M., 1992. *Remote sensing of oceanic biology in relation to global climate change*. J. Phycol. 28, 579-590.
- Anderson, R.Y., 1977. *Short term sedimentation response in lakes in western United States as measured by automated sampling*. Limnol. Oceanogr. 22, 423-433.
- Bender, M., Kiddon, J., Ducklow, H., Marra, J., Martin, J., 1990. *The carbon balance during the 1989 spring bloom in the North Atlantic Ocean, 47°N, 20°W*. EOS 71, 1385.
- Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., de Lange, F., de Leeuw, J.W., Yoshioka, M., Shimizu, Y., 1979. *Black Sea sterol - a molecular fossil for dinoflagellate blooms*. Nature 277, 125.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., 1984. *Heterotrophic Activity in the Sea*. Plenum, New York, 481-503.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986. *Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment*. Nature 320, 129-133.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1981. Init. Rep. DSDP 66, 557-580.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1983. *The geochemistry of terpenoids and steroids*. Biochem. Soc. Trans. 11, 575.
- Conte, M.H., Eglinton, G., Madureira, L.A.S., 1992. *Long-chain alkenones and alkyl alkenoates as palaeotemperature indicators: their production, flux and early sedimentary diagenesis in the Eastern North Atlantic*. Org. Geochem. 19, 287-298.
- de Leeuw, J.W., van der Meer, F.W., Rijpstra, W.I.C., 1980. *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Pergamon, Oxford.

- Dymond, J., Collier, R., 1988.** *Biogenic particle fluxes in the Equatorial Pacific: Evidence for both high and low productivity during the 1982-1983 El Nino.* Global Biogeochemical Cycles 2, 129-137.
- Ducklow, H.W., Harris, R.P., 1993.** *Introduction to the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment.* Deep-Sea Res. II 40, 1-8.
- Eglinton, G., Bradshaw, S.A., Rosell, A., Sarnthein, M., Pflaumann, U., Tiedemann, R., 1992.** *Molecular record of secular sea surface temperature changes on 100-year timescales for glacial terminations I, II and IV.* Nature 356, 423-426.
- Engelhardt, H., 1975.** *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie.* Springer Verlag, Berlin, Seite 106.
- Farrington, J.W., Davis, A.C., Sulanowski, J., McCaffrey, M.A., McCarthy, M., Clifford, C.H., Dickinson, P., Volkman, J.K., 1988.** *Biogeochemistry of lipids in surface sediments of the Peru Upwelling Area at 15°S.* Org. Geochem. 13, 607-617.
- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., 1992.** *Variations in the distributions and isotopic compositions of alkenones in Black Sea particles and sediments.* Org. Geochem. 19, 277-285.
- Gardner, W.D., 1980.** *Sediment trap dynamics and calibration: a laboratory evaluation.* J. Mar. Res. 38, 17-39.
- Hollemann, A.F., Wiberg, E., 1985.** *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* 91.-100. Auflage, S. 915, Walter de Gruyter, Berlin.
- Holligan, P.M., Fernández, E., Aiken, J., Balch, W.M., Boyd, P., Burkill, P.H., Finch, M., Groom, S.B., Malin, G., Muller, K., Purdie, D., Robinson, C., Trees, C.C., Turner, S.M., van der Wal, P., 1993.** *A biogeochemical study of the coccolithophore, *Emiliania huxleyi*, in the North Atlantic.* Global Biogeochemical Cycles 7, 879-900.

- Holligan, P.M., Viollier, M., Harbour, D.S., Camus, P., Champagne-Philippe, M., 1983. *Sattelite and ship studies of coccolithophore production along a continental shelf edge*. Nature 304, 339-342.
- Holton, R.W., Blecker, H.H., Onore, M., 1964. Phytochem. 3, 595-602.
- Holzer, G., Oró, J., Tornabene, T.G., 1979. J. Chromatog. 186, 795.
- Honjo, S., Manganini, S.J., 1992. *Annual biogenic particle fluxes to the interior of the North Atlantic Ocean; studied at 34°N 21°W and 48°N 21°W*. Deep-Sea Res. 39, 587-607.
- Honjo, S., Spencer, D.W., Gardner, W.D., 1992. *A sediment trap intercomparison experiment in Panama Basin*. Deep-Sea Res. 39, 333-358.
- Ittekkot, V., 1991. *Particle flux studies in the Indian Ocean*. EOS 72, 527-530.
- Jasper, J.P., Gagosian, R.B., 1989. *Alkenone molecular stratigraphy in an oceanic environment affected by glacial freshwater events*. Paleoceanogr., 4, 603-614.
- Käse, R.H., Zenk, W., Sanford, T.B., Hiller, W., 1985. *Currents, Fronts and Eddy Fluxes in the Canary Basin*. Prog. Oceanogr. 14, 231-257.
- Körtzinger, A., Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Duinker, J.C., 1994. *Evidence for dissolution of fatty acids in sediment traps: Impact on flux estimates*. J. Geophys. Res. 99, 3407-3415.
- Krauss, W., 1986. *The North Atlantic Current*. J. Geophys. Res. 91, 5061-5074.
- Kremling, K., Lentz, U., Zeitzschel, B., Schulz-Bull, D.E., Duinker, J.C. *New type of time-series sediment trap for the reliable collection of inorganic and organic trace chemical*. Review of Scientific Instruments, in press.

- Lee, C., Hedges, J.I., Wakeham, S.G., Zhu, N., 1992. *Effectiveness of various treatments in retarding microbial activity in sediment trap material and their effects on the collection of swimmers*. Limnol. Oceanogr. 37, 117-130.
- Lee, C., Wakeham, S.G., Hedges, J.I., 1988. *The measurement of oceanic particle flux - Are "swimmers" a problem?* Limnol. Oceanogr. 1, 34-36.
- Levitus, S., 1982. *Climatological atlas of the World Ocean*. NOAA Prof. Pap. 13, 1-173.
- Lundgreen, U., 1996. *Aminosäuren im Nordatlantik: Partikelzusammensetzung und Remineralisierung*. Dissertation, Kiel.
- Lundgreen, U., Waniek, J., Schulz-Bull, D.E., Duinker, J.C., 1996. *Azide as a tool to evaluate sediment trap behaviour*. Eingereicht.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. *Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids*. Science 217, 491-504.
- Marlowe, I.T., 1984. *Lipids as palaeoclimatic indicators*. Ph.D. Thesis, University of Bristol, Bristol.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984a. *Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments*. Org. Geochem. 6, 135-141.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1990. *Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments*. Chem. Geol. 88, 349-375.
- Marlowe, I.T., Green, J.C., Neal, A.C., Brassell, S.C., Eglinton, G., Course, P.A., 1984b. *Long-chain (n-C37-C39) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and lipids and their taxonomic significance*. Br. Phycol. J. 19, 203-216.

- McCaffrey, M.A., Farrington, J.W., Repeta, D., 1990. *The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: I. A comparison of the C₃₇ alkenone and historical El Niño records*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1671-1682.
- Michaels, A.F., Silver, M.W., Gowing, M.M., Knauer, G.A., 1990. *Cryptic zooplankton "swimmers" in upper ocean sediment traps*. *Deep-Sea Res.* 37, 1285-1296.
- Nimer, N.A., Dixon, G.K., Merrett, M.J., 1992. *Calcification and utilization of inorganic carbon by the coccolithophorid *Emiliania huxleyi* Lohmann*. *New Phytologist* 120, 153-158.
- Okada, H., Honjo, S., 1973. *The distribution of oceanic coccolithophorides in the Pacific*. *Deep-Sea Res.* 20, 355-374.
- Okada, H., McIntyre, A., 1977. *Modern coccolithophores of the Pacific and North Atlantic Ocean*. *Micropaleontology* 23, 1-55.
- Paasche, E., 1964. *A tracer study of the inorganic carbon uptake during coccolith formation and photosynthesis in the coccolithophorid *Coccolithus huxleyi**. *Physiologia Plantarum* 3, 1-82.
- Petrick, G., Schulz, D.E., Duinker, J.C., 1988. *Clean-up for environmental samples by high-performance liquid chromatography for analysis of organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection*. *J. Chromatogr.* 435, 241-248.
- Prahl, F.G., Collier, R.B., Dymond, J., Lyle, M., Sparrow, M.A., 1993. *A biomarker perspective on prymnesiophyte productivity in the northeast Pacific Ocean*. *Deep-Sea Res.* 40, 2061-2076.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., Lyle, M., 1989. *An organic geochemical assessment of oceanographic conditions at MANOP site C over the past 26000 years*. *Paleoceanography* 4, 495-510.

- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., Zahule, D.L., 1988. *Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2303-2310.
- Prahl, F.G., Pisias, N., Sparrow, N.A., Sabin, A., 1995. *Assessment of sea-surface temperature at 42°N in the California Current over the last 30000 years*. *Paleoceanogr.* 10, 763-773.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. *Calibration of unsaturation patterns of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions*. *Nature* 330, 367-369.
- Purdie, D.A., Finch, M.S., 1994. *Impact of a coccolithophorid bloom on dissolved carbon dioxide in sea water enclosures in a Norwegian fjord*. *Sarsia* 79, 379-387.
- Rechka, J.A., Maxwell, J.R., 1988a. *Unusual long chain ketones of algal origin*. *Tetrahedron Lett.* 29, 2599-2600.
- Rechka, J.A., Maxwell, J.R., 1988b. *Characterization of alkenone temperature indicators in sediments and organisms*. *Org. Geochem.* 13, 727-734.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. *Dinoflagellate origin for sedimentary 4 α -methylsteroids and 5 α (H)-stanols*. *Nature* 308, 439.
- Rosell-Melé, A., Eglinton, G., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1995. *Atlantic core-top calibration of the U^*_{37} index as a sea-surface palaeotemperature indicator*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3099-3107.
- Rostek, F., Ruhland, G., Bassinot, F.C., Müller, P.J., Labeyrie, L.D., Lancelot, Y., Bard, E., 1993. *Reconstructing sea surface temperature and salinity using $\delta^{18}O$ and alkenone records*. *Nature* 364, 319-321.

- Russell, N.J., Volkman, J.K., 1980. *The effect of growth temperature on wax ester composition in the psychrophilic bacterium Micrococcus cryophilus ATCC15174*. J. Gen. Microbiol. 118, 131-141.
- Sathyendranath, S., Longhurst, A., Caverhill, C.A., Platt, T., 1995. *Regionally and seasonally differentiated primary production in the North Atlantic*. Deep-Sea Res. (I) 42, 1773-1802.
- Schomburg, 1977. *Gaschromatographie*. Verlag Chemie, Weinheim, 188 Seiten.
- Siegenthaler, U., Sarmiento, J.L., 1993. *Atmospheric carbon dioxide and the ocean*. Nature 365, 119-125.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Forsberg, T.E.V., 1980b. *Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophoride *Emiliania huxleyi**. Phytochem. 19, 2619-2622.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Sargent, J.R., 1980a. *Novel unsaturated straight-chain C_{37} - C_{39} methyl and ethyl ketones in marine sediments and coccolithophore *Emiliania huxleyi**. Advances in Organic Geochemistry 1979, Pergamon, Oxford.
- Wanick, J., et al., 1996. *Evaluation of the statistical funnel of sediment traps deployed in the North East Atlantic*, in prep..
- Westbroek, P., Brown, C.W., van Bleijswijk, J., Brummer, G.J., Conte, M.H., Egge, J., Fernandez, E., Jordan, R., Knappertsbusch, M., Veldhuis, M., van der Wal, P., Young, J., 1993. *A model system approach to biological climate forcing: the example of *Emiliania huxleyi**. Global Planetary Change 8, 27-46.
- Westbroek, P., de Jong, E.W., van der Wal, P., Borman, T., de Vrind, J.P.M., van Emburg, P.E., Bosch, L., 1983. *Calcification in Coccolithophoridae - wasteful or functional?* Environmental Biogeochemistry 35, 291-299.

Wever, R., van Gelder, B.F., Dervartanian, D.V., 1975. *Biochemical and biophysical studies on cytochrome C oxidase.* Biochim. Biophys. Acta 387, 189-193.

Woods, J.D., 1987. *The Warmwatersphere of the Northeast Atlantic - A Miscellany -.*
Berichte aus dem Institut für Meereskunde an der CAU Kiel, Nr. 121, 47 Seiten.

8. Anhang: Verwendete Chemikalien und Geräte

A Chemikalien

Aceton, reinst	<i>Merck</i> , Darmstadt, BR Deutschland
Dichlormethan, reinst	<i>Merck</i> , Darmstadt, BR Deutschland
Hexan, reinst	<i>Merck</i> , Darmstadt, BR Deutschland
n-Hexatriacontan	<i>Fluka</i> , Neu-Ulm, BR Deutschland
Mucasol	<i>Merz</i> , Frankfurt/Main, BR Deutschland
Natriumazid	<i>Fluka</i> , Neu-Ulm, BR Deutschland
Pentan, reinst	<i>Merck</i> , Darmstadt, BR Deutschland
Salpetersäure, 25 %ig	<i>Merck</i> , Darmstadt, BR Deutschland
Salzsäure, konz.	<i>Merck</i> , Darmstadt, BR Deutschland

B Gase

Preßluft	<i>Messer Griesheim</i> , Lübeck, BR Deutschland
Stickstoff 5.0	<i>Messer Griesheim</i> , Lübeck, BR Deutschland
Wasserstoff 5.0	<i>Messer Griesheim</i> , Lübeck, BR Deutschland

C Laborgeräte

Gaschromatograph	Carlo Erba 4130
Injektor:	Split/Splitless-Injektor (S/SI)
Detektor:	Flammenionisationsdetektor FID-80
	<i>Carlo Erba Strumentazione</i> , Mailand, Italien
Säule:	HP-1 (50 m, 0.32 mm i.D., 0.17 µm Filmdicke)
	<i>Hewlett-Packard</i> , Bad Homburg, BR Deutschland
EDV:	ChromStar V 3.24
	<i>SCPA Software für Chromatographie und Analysensysteme</i> , Weyhe, BR Deutschland

HPLC	Pumpe:	Constametric I Laboratory Data Division of <i>Milton Roy</i> , USA
	Injektor:	Modell 7125 <i>Rheodyne</i> , Cotati, USA
	Säule:	Nucleosil 100-5 200 mm, 4 mm i.D. <i>Macherey-Nagel</i> , Düren, BR Deutschland
Clean Bench		TL 2448 <i>Heraeus</i> , Osterode am Harz, BR Deutschland
Gefriertrocknungsanlage		Gamma 1-20 <i>Christ</i> , Osterode am Harz, BR Deutschland
Membran-Vakuumpumpe		<i>Vakuubrand</i> , Wertheim, BR Deutschland
Rotationsverdampfer		Rotavapor-EL <i>Büchl</i> , Flaviil, Schweiz
Tiefkühltruhe		<i>Gesellschaft für Labortechnik</i> , Burgwedel
Ultraschallbad		Bransonic B 1200 <i>Branson Ultrasonic Corp</i> , Danbury, USA
Zentrifuge		Varifuge 20 RS <i>Heraeus</i> , Osterode am Harz, BR Deutschland

D Verankerung

Akustischer Auslöser	<i>Benthos</i> , Falmouth, USA
Neigungsmesser	<i>Aanderaa</i> , Bergen, Norwegen
Sender	SMM 500 <i>Argos</i>
Sinkstoffalle	SM/T 234 <i>Aquatech</i> , Kiel, BR Deutschland
Strömungsmesser	RCM-8 <i>Aanderaa</i> , Bergen, Norwegen

Danksagung

Allen Mitarbeitern der Abteilung Meereschemie und den übrigen JGOFS-Kollegen im Hause sei ehrlich gedankt für überwiegend schöne dreieinhalb Jahre. Die wenigen Reibereien sind mittlerweile zu lustigen Anekdoten geworden.

Meinem Doktorvater - Herrn Prof. Duinker - danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und den überlassenen Freiraum bei der Wahl des Forschungsschwerpunktes. Den persönlichen Umgang mit meinem Chef habe ich als unkompliziert und sehr fair in Erinnerung. Wie viele andere bedaure auch ich seinen bevorstehenden Abschied vom IfM und wünsche ihm vom Herzen alles Gute für die Zeit danach.

Herrn Dr. habil. Mohr danke ich für seinen entscheidenden Einsatz, ohne den ich wahrscheinlich nicht in der Abteilung Meereschemie mit der Promotion hätte beginnen können. Gefreut hat mich seine Bereitschaft, das Korreferat für die vorliegende Dissertation anzufertigen.

Dr. Wolff und Dr. Rosell-Mélé danke ich für die wertvolle Hilfe bei der Überprüfung der Standardsubstanzen.

Das beeindruckendste Erlebnis war meine erste Seereise, die 1993 in die Laptev-See führte. Danke an alle Teilnehmer dieser russisch-deutschen Expedition für zwei Monate, die in mancher Hinsicht besonders waren.

Meiner Frau danke ich für viel Liebe, Verständnis und Unterstützung sowie das Fernhalten der vielen kleinen und großen Aufgaben und Pflichten während der heißen Phase im letzten halben Jahr.